

Elektronische Struktur von antiferromagnetischen UN und UPtGe Einkristallen aus optischer und magnetooptischer Spektroskopie

Von der Fakultät für Physik
der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina
zu Braunschweig
zur Erlangung des Grades eines Doktors der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)
genehmigte
D i s s e r t a t i o n

von Michael Marutzky
aus Braunschweig

1. Referent: Prof. Dr. J. Schoenes

2. Referent: Prof. Dr. A. Eichler

eingereicht am: 06.08.2006

mündliche Prüfung (Disputation) am: 12.10.2006

Vorabveröffentlichungen der Dissertation

Teilergebnisse aus dieser Arbeit wurden mit der Genehmigung der Fakultät für Physik, vertreten durch den Mentor der Arbeit, in folgenden Beiträgen vorab veröffentlicht:

Publikationen

- M. Marutzky, U. Barkow, S. Weber, J. Schoenes, and R. Troć, *Optical and magneto-optical anisotropy of UPtGe single crystals*, Phys. Rev. B **74**, 205115 (2006)
- M. Marutzky, U. Barkow, J. Schoenes, and R. Troć, *Optical and magneto-optical properties of single crystalline uranium nitride*, J. Magn. Magn. Mater. **299**, 225 (2006)

Tagungsbeiträge

- M. Marutzky, J. Schoenes, and R. Troć, *Magneto-optical anisotropy of UPtGe single crystals*, 36èmes Journées des Actinides in Oxford, digest J-38 (2006)
- M. Marutzky, J. Schoenes, and R. Troć, *Magneto-optical anisotropy of UPtGe*, DPG-Frühjahrstagung, Verhandl. DPG (VI) **41**, 1/MA 5.9 (2006)
- P. Clodius, M. Marutzky, and J. Schoenes, *Magneto-optical Kerr effect of DyS and EuTe*, DPG-Frühjahrstagung, Verhandl. DPG (VI) **41**, 1/MA 20.137 (2006)
- M. Marutzky, U. Barkow, R. Troć und J. Schoenes, *Optische und magnetooptische Eigenschaften von UN-Einkristallen*, DPG-Frühjahrstagung, Verhandl. DPG (VI) **40**, 2/MA 5.10 (2005)
- M. Marutzky, U. Barkow, H. Schröter, R. Troć, and J. Schoenes, *Optical and magnetooptical properties of uraniumnitride*, 34èmes Journées des Actinides in Heidelberg, digest P-20 (2004)
- A. Navratil, D. Kolberg, D. Menzel, M. Marutzky, U. Barkow, F. Hulliger und J. Schoenes, *Magnetische, optische und magneto-optische Eigenschaften von einkristallinem DyS*, DPG-Frühjahrstagung, Verhandl. DPG (VI) **39**, 2/MA 13.102 (2004)

- M. Marutzky, U. Barkow, S. Weber, R. Troć und J. Schoenes, *Optische Anisotropie von UPtGe-Einkristallen*, DPG-Frühjahrstagung, Verhandl. DPG (VI) **39**, 2/MA 13.104 (2004)
- M. Marutzky, U. Barkow, H. Schröter, J. Schoenes, R. Troć, and T. Komatsubara, *Optical properties of UPtGe single crystals*, 33èmes Journées des Actinides in Prague, digest Su-09 (2003)

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von August 2002 bis Juli 2006 am Institut für Physik der Kondensierten Materie der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. J. Schoenes angefertigt.

Inhaltsverzeichnis

Einleitung	9
1 Theorie	13
1.1 Optik	13
1.1.1 Optische Funktionen	13
1.1.2 Dispersionstheorie ohne äußeres Magnetfeld	16
1.1.3 Kramers-Kronig-Transformation	21
1.2 Polarer magnetooptischer Kerr-Effekt	22
1.2.1 Vorüberlegung zur optischen Leitfähigkeit im anisotropen Medium .	22
1.2.2 Dispersionstheorie im äußeren Magnetfeld	24
1.2.3 Magnetooptische Messgrößen	25
1.2.4 Ursache der magnetooptischen Effekte	27
1.2.5 Jones-Matrix-Formalismus	34
1.3 Magnetismus	36
1.3.1 Magnetische Größen	36
1.3.2 Diamagnetismus	37
1.3.3 Paramagnetismus	38
1.3.4 Magnetische Ordnung	41

2	Experimentelles	44
2.1	Bestimmung der optischen Konstanten	44
2.1.1	Ellipsometrie	44
2.1.2	Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie (FT-IR)	46
2.2	Messen des polaren magnetooptischen Kerr-Effektes (MOKE)	47
2.2.1	Tiefemperatur-Kerr-Spektrometer der Hochmagnetfeldanlage (HMFA)	47
2.2.2	Modifikationen des Kerr-Spektrometers	50
2.2.3	Magnetische Charakterisierung	56
3	Uranmononitrid (UN)	57
3.1	Das Materialsystem UN	57
3.2	Messungen und Diskussion	59
3.2.1	Optische Eigenschaften	59
3.2.2	Magnetische Charakterisierung	64
3.2.3	Magnetooptischer Kerr-Effekt	66
3.2.4	Interpretation	67
4	UPtGe	73
4.1	Das Materialsystem UPtGe	73
4.2	Messungen und Diskussion	80
4.2.1	Magnetische Charakterisierung	80
4.2.2	Optische Eigenschaften	80
4.2.3	Magnetooptische Eigenschaften	88
4.2.4	Interpretation	91

5 Zusammenfassung	100
Danksagung	110
Liste wissenschaftlicher Veröffentlichungen	112

Einleitung

Optische Spektroskopie ist ein mächtiges Instrument zur Untersuchung verschiedenster physikalischer Eigenschaften von Stoffen und Materialien in allen Aggregatzuständen. So können beispielsweise mittels optischer Messungen strukturelle Eigenschaften studiert werden wie Gittersymmetrien, Ordnungsphänomene und stoffliche Zusammensetzung (z.B. [1, 2, 3, 4]). Ebenfalls kann die elektronische Struktur eines Systems untersucht werden (z.B. [5]), wie es in dieser Arbeit geschehen ist.

Ergänzt werden können solche Untersuchungen der elektronischen Struktur durch magnetooptische Spektroskopie, etwa das Aufnehmen von Spektren des komplexen polaren magnetooptischen Kerr-Effekts. Der Kerr-Effekt findet im Alltag Verwendung in Speichermedien („Mini-Disks“), im Labor unter anderem in Kerr-Mikroskopen zur Beobachtung von magnetischen Domänen. An magnetisch ordnenden Materialien lohnt es sich meist, ihren Kerr-Effekt in Abhängigkeit von der Energie des einfallenden Lichts zu bestimmen, weil hierbei besonders solche optische Übergänge, die unter Beteiligung von aufgespaltenen und/oder spinpolarisierten Zuständen auftreten, beobachtbar sind. Die Kerr-Spektren unterstützen und erweitern somit die Erkenntnisse, die man aus dem Studium der optischen Funktionen solcher Materialien erhält.

Im Zusammenhang mit Magnetismus sind neben Systemen mit $3d$ -Valenzelektronen besonders Systeme mit $4f$ - und $5f$ -Valenzelektronen interessant. Lanthanidionen haben in der Regel auch in Verbindungen noch sehr lokalisierte $4f$ -Zustände, mit denen häufig ein großes magnetisches Moment verbunden ist. So hat Dy^{3+} ein magnetisches Moment von $10 \mu_B$. Viele Verbindungen der Seltenen Erden¹ weisen geradezu spektakuläre Verhaltensweisen auf. So vollführt stark dotiertes EuO einen Übergang vom halbleitenden in einen

¹In diesem Text werden die Ausdrücke $4f$ -Elemente, Lanthanide und Seltene Erden synonym gebraucht, obwohl die Seltenen Erden Scandium, Yttrium und Lanthan keine Lanthanide sind und natürlich im Grundzustand keine f -Elektronen besitzen.

metallischen Zustand beim Eintritt von der paramagnetischen in die ferromagnetische Phase [6]. EuH_2 dagegen ist ein „echter“ ferromagnetischer Halbleiter [7]. Ein weiteres Beispiel ist CeSb , welches eine sehr große Kerr-Drehung von mindestens 14° [8] besitzt, wobei hier auch bis zu 90° beobachtet wurden [9]. Die Pniktide und Chalkogenide der Seltenen Erden zeigen im Allgemeinen recht scharfe und große magnetooptische Signale, und ein Großteil dieser Systeme wurde bereits optisch und magnetooptisch erforscht [5]. Die technischen Anwendungen von Seltenen Erden sind vielfältig, als Beispiel sei der Gebrauch als Lumineszenzmaterial in Gläsern und Bildschirmen und in Permanentmagneten angeführt [10].

Die Aktiniden sind aufgrund ihrer Radioaktivität und ihrer Giftigkeit bzw. die ihrer Verbindungen weniger häufig im technischen Gebrauch vertreten als die Lanthaniden. Speziell das Uran wurde früher zum Färben von Glas und Keramik verwendet [11]. Als moderne zivile Anwendung sind neben der Kernenergie besonders medizinische Anwendungen zu erwähnen. Eine aktuelle Entwicklung im medizinischen Sektor ist die der „Targeted Alpha Radionuclid Therapy“, von der man sich eine sehr zielgerichtete Bestrahlung von Krebszellen erhofft [12]. Das physikalische Verhalten von 5f-Systemen ist oftmals noch komplexer als das der 4f-Systeme. So ist Plutonium bekannt für seine vielen kristallographischen Phasenumwandlungen mit erheblichen Volumenänderungen [13]. Vor wenigen Jahren wurde entdeckt, dass PuCoGe_5 ein Supraleiter mit einer hohen kritischen Temperatur von über 18 K ist [14]. Auch die 5f-Systeme haben mitunter bemerkenswerte magnetooptische Eigenschaften, wie etwa UO_2 . Exemplarisch ist hier das Auftreten einer jj -Kopplung [15]. Diesen drei thematisch unterschiedlichen Beispielen ist gemeinsam, dass sie im Zusammenhang mit dem Lokalisierungsgrad ihrer 5f-Elektronen diskutiert werden bzw. wurden.

Während die 3d-Elektronen der Übergangsmetalle der 4. Periode als ausgesprochen itinerant gelten, gelten die 4f-Elektronen der Lanthanide als besonders lokalisiert. Bei den Aktiniden ist die Situation komplizierter: Die „leichten“ Aktinidmetalle bis zur α -Phase des Plutoniums sind eher delokalisiert, die der schwereren sind eher lokalisiert [13]. Das bei tiefsten Temperaturen (0,7 K) supraleitend werdende [16] metallische Uran ist paramagnetisch [17, 18]. Nimmt der Abstand zwischen den Uranatomen in einer Verbindung zu, wird der Überlapp zwischen den 5f-Orbitalen der einzelnen Atome geringer, so dass die 5f-Zustände lokalisierter werden. Übersteigt der Abstand zwischen den Uranatomen das sogenannte „Hill-Limit“, ist das Auftreten einer magnetischen Ordnung häufig [19]. In

der Reihe der Uranmonopniktide lässt sich das Lokalisierungsverhalten der 5f-Zustände beobachten. Die Uranmonopniktide mit schwerem Anion besitzen recht lokalisierte 5f-Elektronen aufgrund des großen Abstandes der U-Atome. Mit kleiner werdendem Anion werden die 5f-Zustände zunehmend delokalisiert, so dass für Uranmononitrid ein relativ itinerantes Verhalten erwartet wird. In einer anderen Theorie wird angenommen, dass ein Teil der 5f-Elektronen lokalisiert ist, ein anderer itinerant ist [20, 21, 22, 23]. Die optischen und magnetooptischen Eigenschaften der meisten Uranmonopniktide wurden bereits erforscht [5, 24], einkristallines *UN* wurde allerdings mangels guter Kristalle ausgelassen. In dieser Arbeit wird das systematische Studium der Uranmonopniktide durch die Untersuchung von einkristallinem *UN* fortgesetzt und abgerundet. Aus sich ergebenden Spektren der Diagonal- und Nichtdiagonalelemente der optischen Leitfähigkeit wird ein Modell der elektronischen Struktur von *UN* entworfen.

Im Gegensatz zu *UN* mit seiner recht einfachen Kristall- und Spinstruktur hat *UPtGe* eine inkommensurable zyklodale Spinstruktur und eine komplizierte orthorhombische Kristallstruktur, über die lange Zeit diskutiert wurde [25, 26, 27, 28]. Eine andere Besonderheit von *UPtGe* ist, dass es zwei unterschiedliche Uranplätze mit unterschiedlichen magnetischen Momenten hat. An *UPtGe* wurde eine große Anisotropie seiner magnetischen und elektrischen Eigenschaften festgestellt [29]. Im Folgenden wird die Anisotropie der optischen und magnetooptischen Eigenschaften von *UPtGe* gezeigt. Auch hier wird von den gemessenen Spektren auf die elektronische Struktur geschlossen. Diese Studien ermöglichen die Überprüfung einer Kristallrichtungs-abhängigen Bandstrukturechnung. Erste Rechnungen werden von diesen Messungen unterstützt [30].

Die optischen Funktionen wurden über zum Teil sehr große spektrale Energiebereiche, vom fernen Infrarot bis ins Vakuum UV, gemessen. Die Proben wurden von 1 bis 10 eV und von 15 bis 30 eV mittels spektroskopischer Ellipsometrie untersucht. Bei den *UPtGe*-Einkristallen wurde außerdem die Reflektivität in einem FT-IR Spektrometer bis hinunter zu etwa 5 meV bestimmt. Der polare magnetooptische Kerreffekt wurde in der Hochmagnetfeldanlage der TU Braunschweig bei Feldern bis zu 12 T studiert. Dabei stellt die Tatsache, dass es sich bei den untersuchten Materialien um Antiferromagnete handelt, eine zusätzliche experimentelle Herausforderung dar. So muss eine hohe Stabilität der Probertemperatur gewährleistet sein, zusätzlich mussten sehr kleine Kerrdrehungen und -elliptizitäten aufgelöst werden. Für die Messungen am anisotropen *UPtGe* kommt hinzu, dass der Kerr-Effekt mit genau definierter Polarisationsrichtung des einfallenden

Lichts ermitteln werden sollte. Ein bereits vorhandenes, von M. Broschwitz aufgebautes Spektrometer [31] musste daher an diese zusätzlichen Erfordernisse angepasst werden.

Kapitel 1

Theorie

1.1 Optik

1.1.1 Optische Funktionen

In diesem Abschnitt werden die Definitionen der gebräuchlichsten Größen genannt, die die Wechselwirkung elektromagnetischer Wellen mit Materie beschreiben. Die im Folgenden gemachte Darstellung der Theorie der Optik und Magnetooptik kann ausführlich in [32] nachvollzogen werden. Ausgegangen wird von den Materialgleichungen für ein isotropes oder kubisches Medium, welche die dielektrische Verschiebung \mathbf{D} mit dem elektrischen Feld \mathbf{E} und der Polarisierung \mathbf{P} und die magnetische Flussdichte \mathbf{B} mit dem Magnetfeld \mathbf{H} und der Magnetisierung \mathbf{M} -nach Giorgi-Mie (SI)- verknüpfen:

$$\mathbf{D} = \varepsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} \tag{1.1}$$

$$\mathbf{B} = \mu_0 (\mathbf{H} + \mathbf{M}). \tag{1.2}$$

Die Konstanten $\varepsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12} \text{ Fm}^{-1}$ und $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{ Hm}^{-1}$ sind die elektrische Permittivität bzw. magnetische Permeabilität des Vakuums. Im Folgenden wird ein linearer Zusammenhang zwischen Polarisierung beziehungsweise Magnetisierung und dem elektrischen respektive magnetischen Feld vorausgesetzt: $\mathbf{P} = \alpha \mathbf{E}$, $\mathbf{M} = \chi \mathbf{H}$. Aspekte der nichtlinearen Optik, wo diese Voraussetzung nicht erfüllt ist, werden in dieser Arbeit

nicht behandelt. Die Proportionalitätsfaktoren α und χ werden Polarisierbarkeit und Suszeptibilität genannt. Durch Definition der dielektrischen Konstanten $\varepsilon = 1 + \alpha/\varepsilon_0$ und der Permeabilität $\mu = 1 + \chi$ erhält man die Materialgleichungen in folgender Form:

$$\mathbf{D} = \varepsilon_0 \varepsilon \mathbf{E} \quad (1.3)$$

$$\mathbf{B} = \mu_0 \mu \mathbf{H}. \quad (1.4)$$

Da zeitlich veränderliche Felder betrachtet werden, muss man bedenken, dass die Materialkonstanten frequenzabhängige, komplexe Funktionen sind. Für den Fall optischer Frequenzen, etwa 10^{12} bis 10^{17} Hz, kann die Magnetisierung eines Ferromagneten dem Feld nicht folgen, so dass $\tilde{\mu}(\omega) \approx 1$ ist und nicht weiter diskutiert wird. Im anisotropen Medium wird die dielektrische Funktion zum komplexen Tensor $\hat{\varepsilon}(\omega)$. Die mathematische Verarbeitung dieses und der unten vorgestellten Tensoren zweiter Stufe wird schnell kompliziert und unübersichtlich. Da diese Tensoren reale physikalische Größen repräsentieren, sind sie diagonalisierbar. Man kann also das Koordinatensystem so wählen, dass die Nicht-Diagonalelemente Null sind. Bei einem Kristall mit orthorhombischer Symmetrie bietet sich ein kartesisches Koordinatensystem mit Basisvektoren parallel zu den Kristallachsen an.

Die komplexe dielektrische Funktion beschreibt die optischen Eigenschaften eines Materials vollständig. Beim Diskutieren der Maxwell'schen Gleichungen im Medium und Lösen der sich daraus ergebenden Wellengleichung wird meist der komplexe Brechungsindex eingeführt. Der Zusammenhang zur dielektrischen Funktion wird Maxwellrelation genannt.

$$\hat{\varepsilon} = \hat{\varepsilon}_1 - i\hat{\varepsilon}_2 = \hat{n}^2 = (n - ik)^2. \quad (1.5)$$

Hierbei bezeichnet n den aus dem Snellius'schen Brechungsgesetz bekannten Brechungsindex und k den Absorptionskoeffizienten. Offensichtlich lassen sich beide vorgestellten optischen Funktionen eindeutig in einander umrechnen, sie enthalten also dieselbe Information:

$$\hat{\varepsilon}_1 = \hat{n}^2 - \hat{k}^2 \quad (1.6)$$

$$\hat{\varepsilon}_2 = \hat{n}\hat{k} + \hat{k}\hat{n}. \quad (1.7)$$

Wenn $\hat{\varepsilon}$ und \hat{n} in Diagonalform sind, ist $\hat{\varepsilon}_2 = 2\hat{n}\hat{k}$ und man kann die Diagonalelemente einzeln für jede Achse ohne Beimischung von Komponenten anderer Achsen betrachten, z.B. folgt $\hat{\varepsilon}_{2ii} = 2\hat{n}_{ii}\hat{k}_{ii}$. Auf Grund dieser enormen Vereinfachung wird im Folgenden immer von diagonalisierten Tensoren ausgegangen.

In der Betrachtungsweise der vorliegenden Forschungsrichtung wird zur Darstellung der optischen Eigenschaften von Festkörpern, besonders von Metallen, anstatt der dielektrischen Funktion oder des komplexen Brechungsindex lieber die komplexe optische Leitfähigkeit benutzt:

$$\hat{\sigma} = \hat{\sigma}_1 - i\hat{\sigma}_2 = i\omega\varepsilon_0\hat{\varepsilon}. \quad (1.8)$$

Gegenüber der dielektrischen Funktion wechseln Real- und Imaginärteil in der optischen Leitfähigkeit und es wurde mit der Photonenfrequenz ω multipliziert, wodurch Strukturen in den Spektren bei höheren Energien ausgeprägter erscheinen. Es zeigt sich unten, dass der Realteil $\hat{\sigma}_1$ der absorptive Teil von $\hat{\sigma}$ ist. Beim Betrachten eines Spektrums von $\hat{\sigma}_1$ lassen sich in der Regel Absorptionen weitaus einfacher erkennen als in anderen Darstellungen optischer Funktionen, wie etwa der Reflektivität. Die optische Leitfähigkeit geht desweiteren nach länger werdenden Wellenlängen in die Gleichstromleitfähigkeit über. Obwohl die Verwendung der SI-Einheiten eigentlich gesetzlich verbindlich ist, ist es in der internationalen Fachliteratur üblich, die optische Leitfähigkeit im CGS-System darzustellen:

$$\hat{\sigma}_{CGS} = \frac{i\omega}{4\pi}(\hat{\varepsilon} - 1). \quad (1.9)$$

Als Einheit ergibt sich s^{-1} , der Betrag des Realteils ist im CGS-System etwa um den Faktor $9 \cdot 10^9$ größer als im SI, bei der Umrechnung des Imaginärteils darf der im Vergleich zu Gl. 1.8 zusätzliche Term -1 in Gl. 1.9 nicht übersehen werden. Die Reflektivität ist bei Metallen unterhalb der Plasmaenergie (Abschnitt 1.1.2) sehr groß und damit meist einfacher zu messen als die Transmission, die beim Bulkmaterial praktisch Null ist. Abgeleitet aus den Fresnel'schen Formeln lauten die Komponenten der Reflektivität bei senkrechter Inzidenz:

$$R_{ii} = \frac{(n_{ii} - 1)^2 + k_{ii}^2}{(n_{ii} + 1)^2 + k_{ii}^2}. \quad (1.10)$$

Da die Reflektivität nur eine reelle Größe ist, enthält sie also weniger Information als die komplexen optischen Funktionen. Man kann die Information jedoch durch eine Kramers-Kronig-Transformation zurückgewinnen, wie unten beschrieben wird. In der Ellipsometrie dagegen wird der gesamte komplexe Reflektionskoeffizient gemessen:

$$\tilde{\rho}_{ii} = |\rho_{ii}|e^{i\delta_{ii}}, \quad (1.11)$$

mit $R_{ii} = |\rho_{ii}|^2$ und δ_{ii} als Phase zwischen einfallender und reflektierter Welle.

1.1.2 Dispersionstheorie ohne äußeres Magnetfeld

In der Lorentztheorie stellt man sich ein durch eine lineare Federkraft an das Atom gebundenes Elektron vor, das von dem elektrischen Wechselfeld des Lichtes angeregt wird. Die zu lösende Differentialgleichung für diesen klassischen Oszillator lautet:

$$(\hat{m}\frac{d^2}{dt^2} + \hat{m}\hat{\gamma}\frac{d}{dt} + \hat{F})\tilde{\mathbf{x}} = e\mathbf{E}_0e^{i\omega t}. \quad (1.12)$$

Die Tensoren der effektiven Masse \hat{m} , der Dissipation $\hat{\gamma}$ und der Federkonstanten \hat{F} können, wie im vorangegangenen Abschnitt diskutiert, auf Hauptachsenform gebracht werden. Wenn eine orthorhombische Kristallsymmetrie vorliegt, können die Achsen eines kartesischen Koordinatensystems so gewählt werden, dass sie parallel zu den Kristallachsen liegen. Damit erhält man drei entkoppelte Differentialgleichungen für die drei Raumrichtungen, die unabhängig voneinander behandelt werden können. Die weitere Diskussion ist damit die gleiche wie für ein isotropes bzw. kubisches Material. Für die Raumrichtung i ist

$$(m_{ii}\frac{d^2}{dt^2} + m_{ii}\gamma_{ii}\frac{d}{dt} + F_{ii})\tilde{x}_i = eE_{0i}e^{i\omega t}. \quad (1.13)$$

Der homogene Teil der Lösung $\tilde{x}_i = e^{pt}$, $p = -\gamma_{ii}/2 \pm i\sqrt{-\gamma_{ii}^2/4 + F_{ii}/m_{ii}}$ ist uninteressant, denn er klingt wegen $\gamma_{ii} > 0$ ab. Nunmehr verbleibt der inhomogene Teil

$$\tilde{x}_i = eE_{0i}e^{i\omega t}/(m_{ii}(\omega_{0i}^2 - \omega^2 + i\gamma\omega)) \quad (1.14)$$

mit der Eigenfrequenz des ungedämpften Systems $\omega_{0i}^2 = F_{ii}/m_{ii}$. Mit dieser Lösung lässt sich die Polarisierung angeben: $\tilde{\mathbf{P}} = \tilde{\alpha}\tilde{\mathbf{E}} \Rightarrow (\alpha \text{ in Diagonalform}) \tilde{P}_i = \tilde{\alpha}_{ii} \tilde{E}_i$, mit $\tilde{\mathbf{E}} = \mathbf{E}_0 e^{i\omega t}$. Andererseits ist die Polarisierbarkeit $\tilde{P}_i = Ne\tilde{x}_i$, wobei N die Elektronenkonzentration ist. Die Polarisierung hängt mit der dielektrischen Funktion nach Definition zusammen:

$$\tilde{\varepsilon}_{ii} = 1 + \frac{\tilde{\alpha}_{ii}}{\varepsilon_0} = 1 + \frac{Ne^2}{\varepsilon_0 m(\omega_{0i}^2 - \omega^2 + i\gamma\omega)}. \quad (1.15)$$

Wie im vorangegangenen Abschnitt beschrieben, wird die Darstellung als optische Leitfähigkeit bevorzugt (Gl. 1.8). Getrennt in Realteil σ_{1ii} und Imaginärteil σ_{2ii} lautet das Ergebnis:

$$\tilde{\sigma}_{1ii} = \frac{Ne^2\omega^2\gamma}{m((\omega_{0i}^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2\omega^2)} \quad (1.16)$$

$$\tilde{\sigma}_{2ii} = \varepsilon_0\omega + \frac{Ne^2\omega(\omega_{0i}^2 - \omega^2)}{m((\omega_{0i}^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2\omega^2)}. \quad (1.17)$$

Der Verlauf der optischen Leitfähigkeit, der dielektrischen Funktion, des komplexen Brechungsindex und der Reflektivität eines Lorentzoszillators ist in Abb. 1.1 geplottet. Der Realteil σ_{1ii} hat bei ω_{0i} , also wenn der Oszillator maximal absorbiert, sein Maximum. Deswegen wird σ_{1ii} auch der absorptive Teil der optischen Leitfähigkeit genannt. Die Breite und Höhe des Absorptionspeaks ist durch den Reibungskoeffizienten und die Federkonstante bestimmt. Der Imaginärteil σ_{2ii} , der dispersive Teil, hat bei ω_{0i} einen Vorzeichenwechsel mit negativer Steigung. Der absorptive Teil der dielektrischen Funktion ε_{2ii} , hat sein Maximum nicht exakt bei ω_{0i} , weswegen eher σ_{1ii} angegeben wird. Jedoch ist der dispersive Teil ε_{1ii} bei ω_{0i} gleich eins, und zeigt einen zweiten Nulldurchgang mit positiver Steigung, der bei elektronischen Anregungen im Metall die Plasmaenergie angibt oder bei phononischen Anregungen im Isolator die Anregungsenergie des longitudinalen Phonons. In der Nähe der Absorption steigt die Reflektivität und n zeigt einen anomalen Verlauf. Während der Lorentzoszillator gebundene Elektronen behandelt, modelliert der Drudeoszillator das Verhalten der freien Elektronen im Metall. Das geschieht, indem die Federkonstante F_{ii} gleich null gesetzt wird. Dann erhält man einen Lorentzoszillator mit $\omega_{0i} = 0$. Dieses ist in Abb. 1.2 graphisch dargestellt. Die Energie, bei der ε_{1ii} mit positiver Steigung einen Nulldurchgang hat, wird Plasmaenergie bzw. -frequenz genannt. In der Nähe dieser Energie fällt die vorher hohe und fast konstante Reflektivität stark ab. Diese Plasmafrequenz lässt sich aus den Gln. 1.16, 1.17 mit $\omega_{0i} = 0$ und $\varepsilon_{1ii} \stackrel{!}{=} 0$ berechnen:

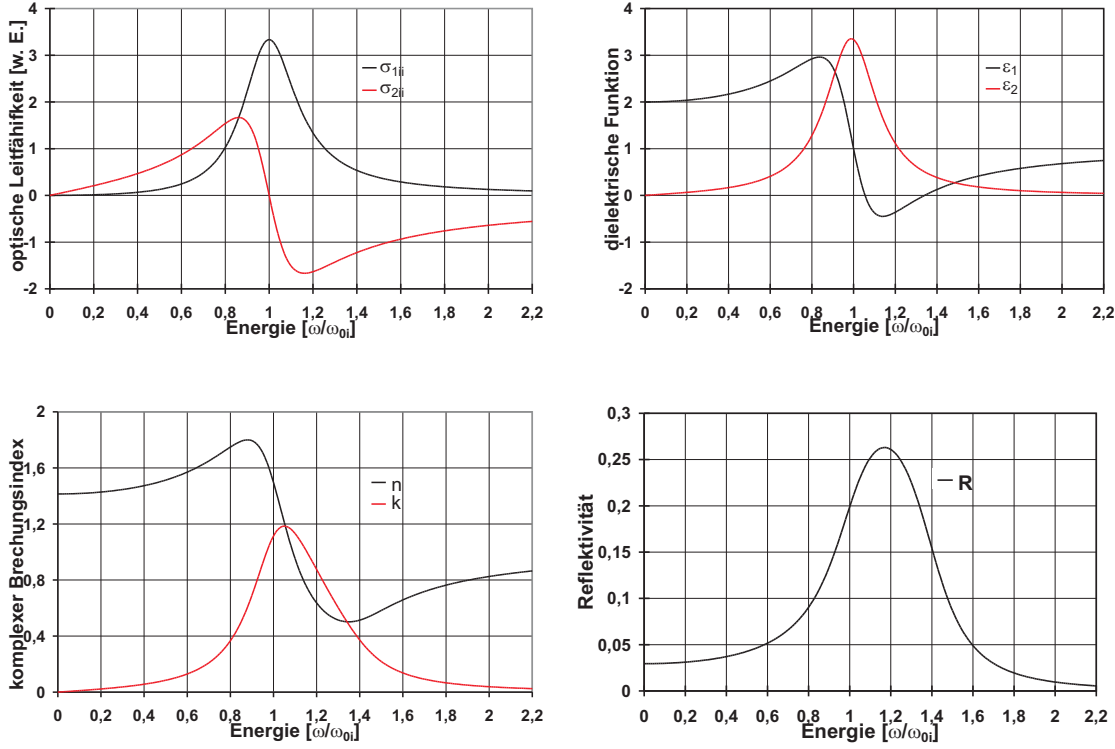


Abbildung 1.1: Verlauf der optischen Funktionen eines Lorentzoszillators nach Gln. 1.16 und 1.17 mit der Anregungsfrequenz ω_{0i} und willkürlich gewähltem Reibungskoeffizienten γ_{ii} und effektiver Masse m_{ii} .

$$\omega_{pi} = \sqrt{\frac{Ne^2}{\epsilon_0 m_{ii}}}. \quad (1.18)$$

Damit kann man aus dem Spektrum der dielektrischen Funktion das Verhältnis der Ladungsträgerkonzentration N zu der effektiven Masse m_{ii} bestimmen, was eine wichtige Information über die elektronischen Eigenschaften eines Festkörpers ist. Mit einem Lorentzoszillator kann man u.a. das Verhalten eines direkten optischen Interbandüberganges beschreiben (Abb. 1.3). Dieses ist so zu verstehen, dass eigentlich alle Übergänge von besetzten Zuständen im Valenzband in unbesetzte im Leitungsband zu berücksichtigen wären, man also grenzwertmäßig unendlich viele Oszillatoren hat. Jedoch ist der Übergang vom Valenzbandmaximum in das Leitungsbandminimum der weitaus wahrscheinlichste. Der Lorentzoszillator steht stellvertretend für diesen wahrscheinlichsten Übergang. In

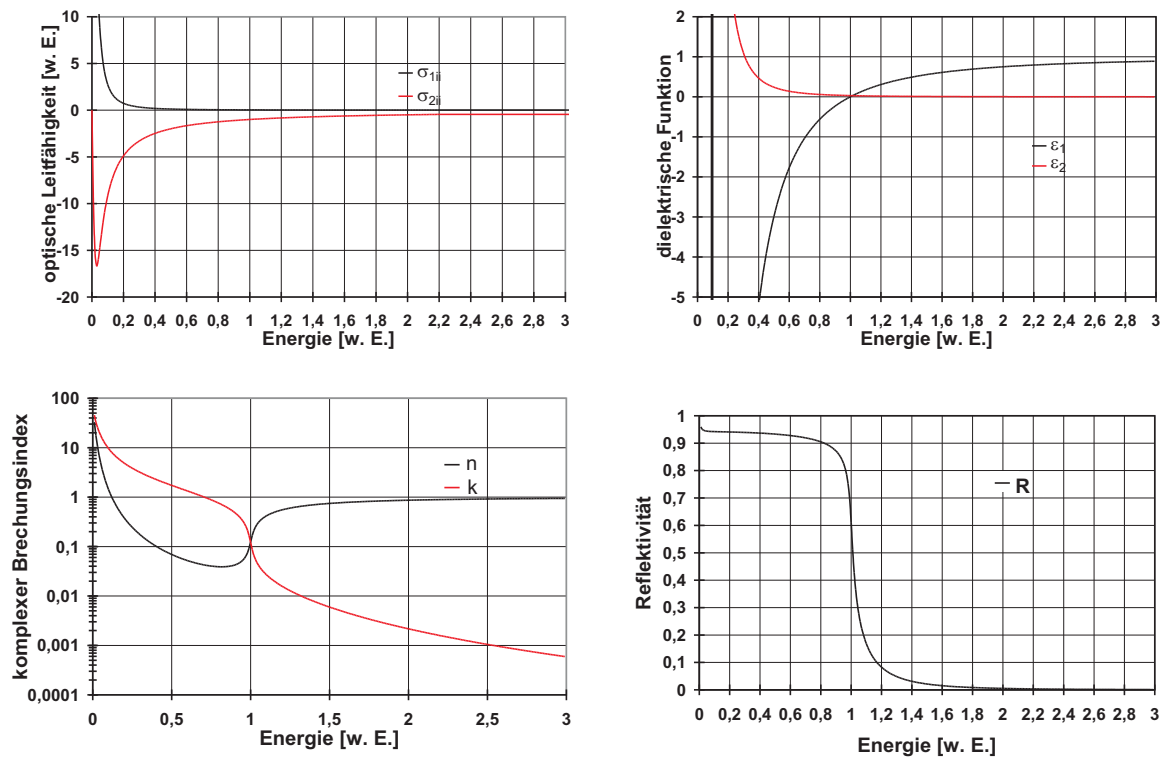


Abbildung 1.2: Verlauf der optischen Funktionen eines Drudeoszillators mit willkürlich gewählter Dämpfung γ_{ii} . Man beachte die logarithmische Skalierung in der $n(E)$, $k(E)$ -Darstellung.

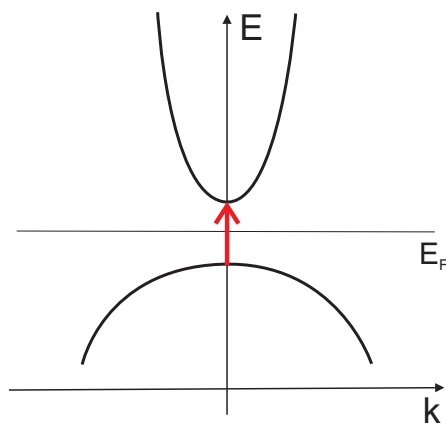


Abbildung 1.3: Darstellung eines direkten Interbandübergangs. Der wahrscheinlichste Übergang ist der vom Valenzbandmaximum in das Valenzbandminimum.

der Realität hat man eine Vielzahl von optischen Interbandübergängen und beim Metall zusätzlich freie Elektronen, die zur Absorption beitragen. Hierfür appliziert man ein sogenanntes Drude-Lorentzmodell:

$$\sigma_{1ii} = \sum_j \omega \varepsilon_0 f_{ji} \omega_{pi}^2 \frac{\omega \gamma_{jii}}{(\omega_{ji}^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 \gamma_{jii}^2} \quad (1.19)$$

$$\sigma_{2ii} = \omega \varepsilon_0 \varepsilon_{iopt} + \sum_j \varepsilon_0 f_{ji} \omega_{pi}^2 \frac{\omega(\omega_{ji}^2 - \omega^2)}{(\omega_{ji}^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 \gamma_{jii}^2}, \quad (1.20)$$

welches also eine Summe vieler Oszillatoren ist, wobei jeder Oszillator für einen optischen Übergang steht und einer für einen möglichen Drudebeitrag. Es fällt auf, dass im Vergleich zu Gl. 1.17 in Gl. 1.20 zum ersten Term eine Konstante ε_{iopt} multipliziert wurde. Diese Konstante ε_{iopt} berücksichtigt Anregungen bei höheren Energien, die nicht erfasst werden konnten, da immer nur ein begrenzter Energiebereich der optischen Leitfähigkeit bekannt ist. Ebenfalls hinzu gekommen ist phänomenologisch die Übergangsstärke f_{ji} , die nicht mit der Federkonstanten F_{ii} zu verwechseln ist. In der halbklassischen Kramers-Heisenberg'schen Dispersionstheorie wird sie mit den Erwartungswerten $|\langle m | \hat{M} | n \rangle|$ des Dipoloperators in Verbindung gesetzt [33], wobei $|n\rangle$ der Anfangs- und $|m\rangle$ der Endzustand des elektronischen Übergangs sind. Ein wichtiges Resultat aus der Kramers-Heisenberg'schen Dispersionstheorie ist die Kuhn-Thomas-Summenregel:

$$\sum_j f_{ji} = Z. \quad (1.21)$$

Sie besagt, dass die Summe aller Übergangsstärken die Anzahl der Elektronen Z in einem elektronischen System ergibt. Eine weitere nützliche Erkenntnis dieser halbklassischen Theorie ist, dass sich aus der Energieabhängigkeit eines Absorptionsspektrum erkennen lässt, ob es sich um direkte oder indirekte und erlaubte oder verbotene¹ Übergänge handelt [33]. Dieser Aspekt wird in dieser Arbeit allerdings nicht behandelt, und zur pragmatischen, quantitativen Auswertung der hier vorgestellten Spektren reicht die klassische Drude-Lorentztheorie aus. Deswegen wird auf eine Darstellung der halbklassischen Theorie verzichtet.

¹Dipolverbotene Übergänge können im Festkörper außerhalb des Zonenzentrums möglich sein, wenn sich dort die Symmetrien der Bänder entsprechend ändern.

1.1.3 Kramers-Kronig-Transformation

Aus optischer Spektroskopie lassen sich also wie oben dargestellt quantitative Erkenntnisse über die elektronischen Eigenschaften eines Festkörpers gewinnen. Voraussetzung ist jedoch, dass man sowohl den Real- und Imaginärteil einer der optischen Funktionen kennt. Experimentelle Methoden wie die Ellipsometrie erlauben dieses, Reflektivitätsmessungen liefern dagegen nur einen Realteil. Die Kramers-Kronig-Transformation (KKT) gibt die Möglichkeit, den unbekannten Teil, z.B. den imaginären, einer komplexen Funktion aus dem anderen Teil, hier also dem realen, zu berechnen, wenn dieser über dem gesamten Energiebereich von 0 bis unendlich bekannt ist. Voraussetzung dafür ist aber, dass die Funktion einen linearen Zusammenhang beschreibt wie etwa $\tilde{\varepsilon}$ zwischen $D(\omega)$ und $E(\omega)$ und kausal ist, d.h. dass in diesem Beispiel die Polarisation nach dem Anregen durch das elektrische Feld auftritt. Die Transformation für das Beispiel der dielektrischen Funktion lautet [34]:

$$\varepsilon_1(\omega) - 1 = \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (1.22)$$

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{2\omega}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\varepsilon_1(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (1.23)$$

Die Teile einer komplexen Funktion mit den zuvor genannten Voraussetzungen sind also nicht unabhängig voneinander. Obwohl eigentlich eine Integration von null bis unendlich notwendig ist, lässt sich im groben die Kramers-Kronig-Relation auch lokal anwenden: z.B. wenn ein Teil von $\tilde{\varepsilon}$ maximal ist, hat der andere i.d.R. maximale Steigung oder wenn die Kerr-Rotation ein Maximum hat, hat i.d.R. die Kerr-Elliptizität eine Nullstelle. Praktikabel ist es, eine Beziehung zwischen der gemessenen Reflektivität $R = |\rho|^2$ und der Phase δ zwischen einfallendem und reflektiertem Licht zu haben. Logarithmiert man Gl. 1.11, bekommt man $\ln \tilde{\rho} = 1/2 \ln R + i\delta$. Jetzt kann man formal in Gl. 1.23 ε_1 und ε_2 durch den Real- und Imaginärteil von $\ln \tilde{\rho}$ ersetzen. Um die Singularität zu beheben, wird außerdem ein Term dazu addiert, der Null wegen $\int_0^\infty (\omega'^2 - \omega^2)^{-1} d\omega' = 0$ ist. Das Ergebnis lautet:

$$\delta(\omega) = -\frac{\omega}{\pi} \int_0^\infty \frac{\ln R(\omega') - \ln R(\omega)}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega'. \quad (1.24)$$

Mit dem komplexen Reflektionskoeffizienten kann nunmehr auf n und k über die Fres-

nel'schen Gleichungen und das Brechungsgesetz zugegriffen werden. Das offensichtliche Problem besteht darin, dass die Reflektivität nur über einen begrenzten spektralen Bereich bekannt sein kann. Also muß man sowohl gegen unendlich wie auch gegen Null geeignet extrapolieren. Für $\omega \rightarrow \infty$ geht $\varepsilon_2 \rightarrow 0 \Rightarrow k \rightarrow 0$ wegen Gl. 1.7. Der Realteil (vgl. Gln. 1.15 und 1.18

$$\varepsilon_1 = 1 + \frac{\omega_P^2}{\varepsilon_0} \frac{(\omega_0^2 - \omega^2)}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 - \omega^2 \gamma^2} \quad (1.25)$$

wird für $\omega \rightarrow \infty$

$$\varepsilon_1 = 1 - \frac{\omega_P^2}{\varepsilon_0 \omega^2}. \quad (1.26)$$

Aus $k \rightarrow 0$ und Gl. 1.6 $\Rightarrow n^2 = \varepsilon_1$. Da $R = ((n-1)/(n+1))^2$ ist, kann man also für Frequenzen weit oberhalb von ω_p extrapolieren mit:

$$R \propto \omega^{-4}. \quad (1.27)$$

Die Extrapolation nach Null kann bei Metallen durch das Gesetz von Hagen-Rubens [35] erfolgen:

$$R = 1 - 2\sqrt{\frac{2\omega\varepsilon_0}{\sigma_0}}. \quad (1.28)$$

Es verbindet die Reflektivität als optische Größe mit der Gleichstromleitfähigkeit σ_0 als elektrischer Größe. Das Hagen-Rubens-Gesetz folgt, wenn man n und k unter Voraussetzung metallischen Verhaltens um $\omega = 0$ in eine Taylorreihe bis zur 0. Ordnung entwickelt und Gl. 1.10 anwendet.

1.2 Polarer magnetooptischer Kerr-Effekt

1.2.1 Vorüberlegung zur optischen Leitfähigkeit im anisotropen Medium

Es ist allgemein üblich, sich linear polarisiertes Licht mit $\mathbf{E} = (E_1, E_2)$ (Ausbreitungsrichtung $\parallel \mathbf{e}_3$ -Achse) als Summe einer rechtszirkular polarisierten Welle (rzp) $E_+ = E_1 + iE_2$ und einer linkszirkular polarisierten Welle (lzp) $E_- = E_1 - iE_2$ vorzustellen. In dieser Basis lautet das Ohmsche Gesetz:

$$j_+ = j_1 + ij_2 = \sigma_+ E_+ = (\sigma_1 + i\sigma_2)(E_1 + iE_2), \quad (1.29)$$

$$j_- = j_1 - ij_2 = \sigma_- E_- = (\sigma_1 - i\sigma_2)(E_1 - iE_2), \quad (1.30)$$

Multipliziert man Gl. 1.29 aus und zerlegt in Real- und Imaginärteil, ergibt sich:

$$\Re(j_+) = j_1 = \sigma_1 E_1 - \sigma_2 E_2 \quad (1.31)$$

$$\Im(j_+) = j_2 = \sigma_2 E_1 - \sigma_1 E_2. \quad (1.32)$$

Das Ohmsche Gesetz in kartesischen Koordinaten lautet:

$$\begin{pmatrix} j_1 \\ j_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sigma'_{11} & \sigma'_{12} \\ \sigma'_{21} & \sigma'_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_1 \\ E_2 \end{pmatrix}, \quad (1.33)$$

oder komponentenweise

$$j_1 = \sigma'_{11} E_1 + \sigma'_{12} E_2 \quad (1.34)$$

$$j_2 = \sigma'_{21} E_1 + \sigma'_{22} E_2. \quad (1.35)$$

Vergleicht man diese Ausdrücke mit den Gln. 1.29 und 1.30, folgt:

$$\sigma_2 = \frac{1}{2i}(\sigma_+ - \sigma_-) = \sigma'_{21} = -\sigma'_{12} \quad (1.36)$$

$$\sigma_1 = \frac{1}{2}(\sigma_+ + \sigma_-) = \sigma'_{11} = \sigma'_{22}. \quad (1.37)$$

Im isotropen Fall bedeutet diese Folgerung, dass es nichtdiagonal-Elemente $\sigma'_{21} = -\sigma'_{12}$ gibt, falls $\sigma_+ - \sigma_- \neq 0$ ist, also rzp- und lzp-Licht unterschiedlich absorbiert werden, wie es beim polaren Kerr-Effekt der Fall ist (s.u.). Im anisotropen Fall ist aber im Widerspruch zu Gl. 1.37 $\sigma'_{11} \neq \sigma'_{22}$, so dass hier eine kompliziertere Basis gewählt werden muss als die zweier zp-Wellen gleicher Amplitude. Alternativ können aber die Spezialfälle einzeln betrachtet werden, wo der Polarisationsvektor parallel zu den Hauptachsen verläuft, z.B. $\mathbf{E} = (E, 0, 0)$. Dann tritt dieser Widerspruch nicht auf, und man bekommt $\sigma'_{21} = \frac{1}{2i}(\sigma_+ - \sigma_-)$ und $\sigma'_{11} = \frac{1}{2}(\sigma_+ + \sigma_-)$. Analog erhält man für den Fall $\mathbf{E} = (0, E, 0)$

σ'_{22} und σ'_{12} und nach Wechseln der Richtung des Magnetfeld und der parallel dazu verlaufenden Lichtausbreitungsrichtung alle 9 Elemente von $\hat{\sigma}$. Die hier behandelten Kerr-Rotationen und -Elliptizitäten sind in der Größenordnung von zehntel Grad, so dass die Beimischung anderer Richtungen keine Rolle spielt. Diese Spezialfälle können experimentell dargestellt werden und erlauben, die einfache Betrachtung für das isotrope Medium aufrechtzuerhalten.

1.2.2 Dispersionstheorie im äußeren Magnetfeld

Die in Kap. 1.1.2 dargestellte Differentialgleichung 1.12 wird mit der Lorentzkraft ergänzt:

$$(\hat{m}\frac{d^2}{dt^2} + \hat{m}\hat{\gamma}\frac{d}{dt} + \hat{F})\tilde{\mathbf{x}} = e\mathbf{E}_0 e^{i\omega t} + e\frac{d}{dt}\tilde{\mathbf{x}} \times \mathbf{B}. \quad (1.38)$$

Die Tensoren sind wie im Abschnitt 1.1.2 erklärt auf Hauptachsenform, und wegen der in Abschnitt 1.2.1 dargelegten Überlegung gehen wir von dem Spezialfall $\mathbf{E}_0 = (E, 0, 0)$ aus. Dann lautet Gl. 1.38 komponentenweise:

$$\ddot{\tilde{x}}_1 + \gamma_{11}\dot{\tilde{x}}_1 + \omega_{01}^2\tilde{x}_1 = \frac{e}{m_{11}}Ee^{i\omega t} + \frac{e}{m_{11}}B\dot{\tilde{x}}_2, \quad (1.39)$$

$$\ddot{\tilde{x}}_2 + \gamma_{22}\dot{\tilde{x}}_2 + \omega_{02}^2\tilde{x}_2 = -\frac{e}{m_{22}}B\dot{\tilde{x}}_1. \quad (1.40)$$

Die 3. Komponente ist als Bewegungsgleichung einer freien Schwingung uninteressant. Diese Gleichungen sind schwierig zu entkoppeln. Daher wird zur Vereinfachung $\gamma_{11} \approx \gamma_{22}$, $m_{11} \approx m_{22}$ und $\omega_{01} \approx \omega_{02}$ angenommen. Die Rechtfertigung für diesen Schritt ist, dass die betrachteten Kerr-Effekte sehr klein, d.h. wenige zehntel Grad betragen und somit die Anregung im wesentlichen parallel zu \mathbf{e}_1 polarisiert bleibt und die Beimischung der Komponenten in \mathbf{e}_2 -Richtung vernachlässigbar ist. Wenn man jetzt das i-fache von Gl. 1.40 zur Gl. 1.39 addiert bzw. subtrahiert, erhält man zwei entkoppelte Differentialgleichungen in der Basis von rzp- und lzp-Licht $\tilde{r}_{\pm} = (\tilde{x}_1 \pm i\tilde{x}_2)$:

$$\ddot{\tilde{r}}_+ + \gamma_{11}\dot{\tilde{r}}_+ + \omega_{01}^2\tilde{r}_+ = \frac{e}{2m_{11}}Ee^{i\omega t} + i\frac{e}{m_{11}}B\dot{\tilde{r}}_+ \quad (1.41)$$

$$\ddot{\tilde{r}}_- + \gamma_{11}\dot{\tilde{r}}_- + \omega_{01}^2\tilde{r}_- = \frac{e}{2m_{11}}Ee^{i\omega t} - i\frac{e}{m_{11}}B\dot{\tilde{r}}_- \quad (1.42)$$

Wie in Abschnitt 1.1.2 interessieren auch hier nur die speziellen Lösungen

$$\tilde{r}_{\pm} = \frac{e}{\sqrt{2}m_{11}} \frac{1}{\omega_{01}^2 - \omega^2 + i\gamma_{11}\omega \pm \omega\omega_{c1}} E_{\pm} e^{i\omega t} \quad (1.43)$$

mit $\omega_{c1} = eB/m_{11}$ als Zyklotronfrequenz. Mit diesen Lösungen können wiederum die optischen Funktionen für rzp- und lzp-Licht angegeben werden, etwa wie in Gl. 1.15 die dielektrische Funktion

$$\tilde{\varepsilon}_{\pm} = 1 + \frac{Ne^2}{\varepsilon_0 m_{11}} \frac{1}{\omega_{01}^2 - \omega^2 + i\gamma_{11}\omega \pm \omega\omega_{c1}}. \quad (1.44)$$

Es gibt also eine Resonanzverschiebung zwischen rzp- und lzp-Licht, auf der die magneto-optischen Effekte basieren, wie im folgenden Abschnitt gezeigt wird. Die Transformation in das kartesische Koordinatensystem ist nach den Gln. 1.36 und 1.37 $\varepsilon_{11} = (\varepsilon_+ + \varepsilon_-)/2$ für das Diagonalelement und $\varepsilon_{21} = (\varepsilon_+ - \varepsilon_-)/2i$ für das Nichtdiagonalelement.

1.2.3 Magnetooptische Messgrößen

In dieser Arbeit wird nur der polare magnetooptische Kerr-Effekt behandelt. Trifft linear polarisiertes Licht senkrecht auf eine ebenfalls senkrecht zur Oberfläche magnetisierte Probe, ist es i. A. nach der Reflektion elliptisch polarisiert, und die große Hauptachse dieser Ellipse ist gegenüber der Polarisationsrichtung des einfallenden Strahls gedreht. Die Definition dieser Kerr-Elliptizität η und -Rotation Θ ist in Abb. 1.4 dargestellt. Ein eng verwandter Effekt ist der Faraday-Effekt, der sich auf die Wechselwirkung des transmittierten Licht mit der magnetisierten Materie bezieht.

In der weiteren Darstellung bleibt die Einschränkung, dass \mathbf{E} parallel zu einer Kristallachse j angelegt ist, bestehen. Das Magnetfeld sei parallel zur Achse k . Der komplexe Kerr-Effekt $\tilde{\Theta}_{jk}$ hängt wie im vorangegangenen Kapitel angedeutet mit der Differenz der komplexen Reflexionskoeffizienten für rzp- und lzp-Licht zusammen [36]:

$$\tilde{\Theta}_{jk} = \Theta_{jk} - i\eta_{jk} = i\left(\frac{\tilde{\rho}_+ - \tilde{\rho}_-}{\tilde{\rho}_+ + \tilde{\rho}_-}\right)_{jk}. \quad (1.45)$$

Der komplexe Brechungsindex hängt wie folgt mit dem komplexen Reflexionskoeffizienten zusammen:

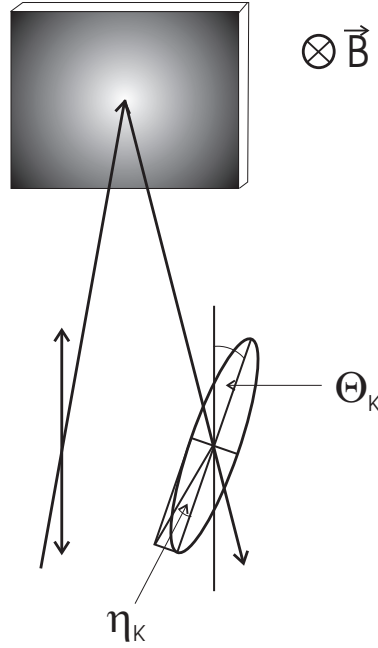


Abbildung 1.4: Die Kerr-Rotation Θ_K ist der Winkel zwischen der großen Hauptachse der Polarisationsellipse des reflektierten Strahls und der Polarisationsrichtung des einfallenden Strahls. Der Tangens der Kerr-Elliptizität η_K ist das Verhältnis von der kleinen zur großen Hauptachse der Ellipse.

$$\rho_{\pm} = \frac{n_{\pm} - 1}{n_{\pm} + 1}, \quad (1.46)$$

damit ist der komplexe Kerr-Effekt

$$\Theta_{jk} - i\eta_{jk} = i\left(\frac{\tilde{n}_+ - \tilde{n}_-}{\tilde{n}_+ \tilde{n}_- - 1}\right)_{jk}. \quad (1.47)$$

Es ist $(\tilde{n}_+ \tilde{n}_-)_j = ((n_+ + ik_+)(n_- + ik_-))_j = n_{jj}^2 - k_{jj}^2 + i2n_{jj}k_{jj}$ mit $(n_+ n_-)_j = n_{jj}$. Das gilt exakt für den isotropen Fall und näherungsweise für diesen Spezialfall im anisotropen Medium. Unter Verwendung der Maxwell-Beziehung (Gl. 1.5) $(n_{\pm}^2)_j = \varepsilon_{jj} \pm \varepsilon_{lj}$ bekommt man einen Zusammenhang zwischen dem Kerr-Effekt, den optischen Konstanten und dem Nichtdiagonalelement der dielektrischen Funktion:

$$\Theta_{jk} = \frac{B\varepsilon_{2lj} + A\varepsilon_{1lj}}{A^2 + B^2} \quad (1.48)$$

$$\eta_{jk} = \frac{A\varepsilon_{2lj} - B\varepsilon_{1lj}}{A^2 + B^2} \quad (1.49)$$

mit $A_j = n_{jj}^3 - 3n_{jj}k_{jj}^2 - n_{jj}$ und $B_j = -k_{jj}^3 + 3n_{jj}^2k_{jj} - k_{jj}$ als Polynome der optischen Konstanten. Die Größe des Kerr-Effektes hängt also nicht nur von der Spinpolarisation und der Spin-Bahn-Aufspaltung von Zuständen in einem optischen Übergang, sondern auch von den optischen Eigenschaften ab. Die Reflektion ist gering, falls n und k klein sind. Damit sind auch A und B klein, wodurch Θ „magnetooptisch verstärkt“ wird. Bei Metallen kann der sogenannte „Plasmakanteneffekt“ auftreten. An der Plasmakante fällt, wie oben beschrieben, die Reflektivität i.d.R. sehr stark ab, und eine geringe Verschiebung der Plasmaenergie für Elektronen der beiden Spinrichtungen kann zu einen großen Kerr-Effekt führen. So hat z.B. selbst diamagnetisches Silber bei seiner abgeschirmten Plasmaenergie von 3,8 eV eine Kerr-Elliptizität von immerhin $5 \cdot 10^{-3}^\circ$ bei 1 T [5, 37] und magnetisch ordnende Selten-Erd-Sulfide wie NdS bei der Plasmakante eine Drehung von $0,9^\circ$ (Abb. 1.9).

In der Praxis wird auf diesem Gebiet eher die optische Leitfähigkeit bevorzugt, wobei deren Nicht-Diagonalelemente aus dem experimentell zugänglichen Kerr-Effekt und den optischen Konstanten berechnet werden:

$$\sigma_{1lj} = \omega\varepsilon_0(B\theta_{jk} + A\eta_{jk}) \quad (1.50)$$

$$\sigma_{2lj} = \omega\varepsilon_0(A\theta_{jk} - B\eta_{jk}). \quad (1.51)$$

Zur bisherigen theoretischen Betrachtung des Kerr-Effektes ist zu sagen, dass es in guter Näherung möglich ist, die mathematische Behandlung des isotropen Mediums auf das anisotrope orthorhombische Medium zu übertragen, allerdings nur für den behandelten Spezialfall. Experimentell gesehen ist das aber keineswegs eine Einschränkung, denn es sind die Materialeigenschaften in Abhängigkeit von der Kristallrichtung gewünscht, um somit Aussagen über die elektronische Struktur richtungsabhängig zu treffen.

1.2.4 Ursache der magnetooptischen Effekte

In Abschnitt 1.2.2 wurde mit Hilfe der klassischen Dispersionstheorie gezeigt, dass es eine Resonanzverschiebung zwischen rzp- und lzp-Licht um etwa die Zyklotronfrequenz ω_c gibt, wie man aus Gl. 1.44 folgern kann. Auf die Quantenmechanik bezogen lässt sich dieses

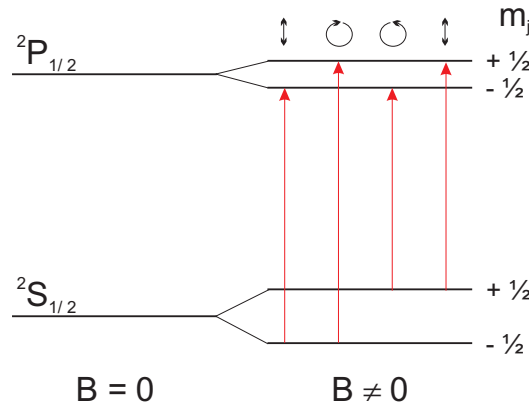


Abbildung 1.5: Zeemann-Aufspaltung eines $^2S_{1/2} \rightarrow ^2P_{1/2}$ -Übergangs im Magnetfeld mit eingezeichneten optischen Übergängen.

auf den Zeemann-Effekt übertragen. Dieses kann man an der $Na - D_1$ -Linie erklären, die durch $^2S_{1/2} \rightarrow ^2P_{1/2}$ -Übergänge zustande kommt (Abb. 1.5).

Dieser Übergang ist dipolerlaubt, und die Zustände spalten im Magnetfeld auf. Es gibt dann zwei linear polarisierte Übergänge ($\Delta m_j = 0$), einen rzp-Übergang ($\Delta m_j = +1$) und einen lzp-Übergang ($\Delta m_j = -1$). Wie man an der Skizze sieht, sind die Übergangsenergien für die rzp- und die lzp-Mode unterschiedlich, was unter der Voraussetzung gleicher Übergangsstärken zu $\varepsilon_+ \neq \varepsilon_-$ führt und damit zu einem magnetooptischen Effekt, etwa dem Kerr-Effekt. Zur Abschätzung der Größe der Zeemann-Aufspaltung ergibt sich unter der Annahme von Feldern, wie sie hier angewandt wurden, also von 10 T ein $\omega_c = e/mB$ von 10^{12} Hz, was 10^{-2} eV entspricht. Diese Aufspaltung ist also auch bei diesen großen Feldern noch recht gering, der Kerr-Effekt sehr klein.

Bei vielen Materialien, insbesondere bei Ferromagneten, werden allerdings große Kerr-Effekte beobachtet. Hierfür wird die Spin-Bahn-Auspaltung $E_{SO} \propto -\mu \times \nabla V \cdot \mathbf{p}$ verantwortlich gemacht, die bis zu einigen zehntel eV betragen kann. Die Spin-Bahn-Kopplung ist anschaulich die Wechselwirkung des magnetischen Moments μ des Elektrons mit dem Magnetfeld, das es bei seiner Bewegung \mathbf{p} um den Kern im elektrischen Feld $-\nabla V$ sieht. In Paramagneten mittelt sich die Bewegung der Elektronen um die Atome heraus, bei Ferromagneten aufgrund der Ordnung nicht [38, 39]. Durch die Summation über alle Spins ist der Kerr-Effekt proportional zur Magnetisierung, weswegen Kerrmessungen auch zur magnetische Charakterisierung von Festkörpern eingesetzt werden können. Bei Antiferromagneten, die keine spontane Magnetisierung besitzen, kann man um einen großen

Kerr-Effekt zu messen in die Nähe der Néel-Temperatur gehen, wo die Suszeptibilität groß ist, und hohe Felder anlegen, um eine möglichst große Spinpolarisation zu erreichen. Im Realfall gibt es meist eine Anzahl von optischen Übergängen, die zu den Nichtdiagonalelementen beitragen können. Die klassisch hergeleitete Gl. 1.44 berücksichtigt nicht den wichtigen Aspekt der Spinpolarisation und die unterschiedliche Besetzung der Zustände. Um auf eine quantenmechanische Ableitung zu verzichten, werden wie im Fall ohne Magnetfeld phänomenologisch für jeden Übergang j Oszillatorstärken f_j^\pm eingeführt und über alle Übergänge summiert:

$$\tilde{\sigma}_\pm = i\varepsilon_0\omega + \sum_j f_j^\pm \frac{Ne^2}{m_j} \frac{i\omega}{\omega_j^2 - \omega^2 + i\gamma_j\omega \pm \omega\omega_{cj}} \quad (1.52)$$

Das Nichtdiagonalelement ist $\tilde{\sigma}_{kl} = (\tilde{\sigma}_+ - \tilde{\sigma}_-)/2i$, zerlegt in Realteil σ_{1kl} und Imaginärteil σ_{2kl} ergibt sich:

$$\begin{aligned} \sigma_{1kl} &= \frac{\omega_p^2 \varepsilon_0}{2} \sum_j \left(f_j^+ \frac{\omega(\omega_j^2 - \omega^2 + \omega\omega_{cj})}{(\omega_j^2 - \omega^2 + \omega\omega_{cj})^2 + \omega^2 \gamma_j^2} - f_j^- \frac{\omega(\omega_j^2 - \omega^2 - \omega\omega_{cj})}{(\omega_j^2 - \omega^2 - \omega\omega_{cj})^2 + \omega^2 \gamma_j^2} \right), \quad (1.53) \\ \sigma_{2kl} &= \frac{\omega_p^2 \varepsilon_0}{2} \sum_j \left(f_j^+ \frac{\omega^2 \gamma_j}{(\omega_j^2 - \omega^2 + \omega\omega_{cj})^2 + \omega^2 \gamma_j^2} - f_j^- \frac{\omega^2 \gamma_j}{(\omega_j^2 - \omega^2 - \omega\omega_{cj})^2 + \omega^2 \gamma_j^2} \right), \quad (1.54) \end{aligned}$$

ω_p ist die Plasmafrequenz (Gl. 1.18). Vergleicht man dieses Nichtdiagonalelement mit den Diagonalelementen (Gln. 1.19, 1.20), fällt auf, dass hier der Imaginärteil der absorptive Teil ist und der Realteil der dispersive. Allerdings hat man hier eine Differenz von zwei Lorentz-Oszillatoren vorliegen, einen für rzp- und einen lzp-Licht, weswegen die Absorptionsstellen aus dem Linienverlauf schwierig zu erkennen ist. Hat man aber vollständige Spinpolarisation ist beispielsweise $f^+ \neq 0$ und $f^- = 0$, so dass der Verlauf dem der Diagonalelemente gleicht. Zur Illustration wurde in Abb. 1.6 ein Oszillator mit den gleichen Parametern wie in Abb. 1.1 dargestellt angenommen und von einer vollständigen Spinpolarisation mit $f^+ = 1$, $f^- = 0$ ohne Aufspaltung ($\omega_c = 0$) ausgegangen. Die eingesetzten Parameter sind nicht realistisch, aber die Ergebnisse lehrreich. Der Imaginärteil σ_{2kl} hat absorptiven Verlauf mit dem Maximum an der Übergangsenergie ω_0 , wo der Realteil σ_{1kl} mit seinem dispersiven Verlauf genau seinen Vorzeichenwechsel hat. In der Realität sind die Nichtdiagonalelemente aber meist um mindestens eine Größenordnung kleiner als die

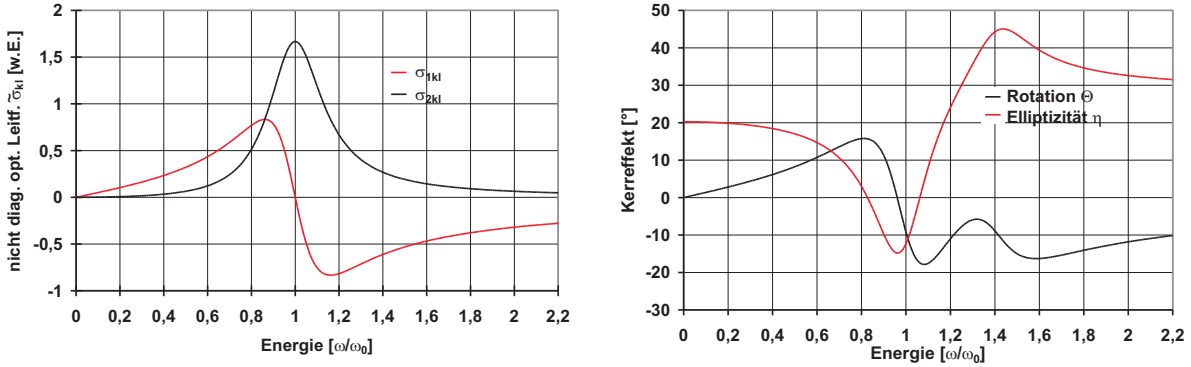


Abbildung 1.6: Nichtdiagonalelement der optischen Leitfähigkeit und Kerr-Effekt des bereits in Abb. 1.1 dargestellten Oszillators mit vollständiger Spinpolarisation ohne Aufspaltung.

Diagonalelemente. Damit ist auch der Kerr-Effekt unrealistisch groß, zeigt aber einige prinzipielle Charakteristiken. So hat der Imaginärteil, die Elliptizität η nahe ω_0 ein Extremum, der Realteil, die Rotation Θ einen Nulldurchgang. Bei den mit der Absorption verbundenen Nullstellen und Extrema zeigt sich die Kramers-Kronig-Konformität. Im Spektrum der Rotation fällt jedoch bei etwa $\omega/\omega_0 = 1,6$ ein weiteres Extremum auf. Dieses Extremum kommt aufgrund eines optischen Verstärkungseffektes zustande. Die Reflektivität (Abb. 1.1) ist sehr gering in dem Bereich, wodurch der Nenner $A^2 + B^2$ (Abb. 1.7) in der Gl. 1.48 sehr klein wird und es zu einer Verstärkung des Kerr-Signals kommt. Ein anderer magnetooptischer Effekt, der ebenfalls nicht mit einer Absorption verbunden ist, ist der sogenannte Plasmakanteneffekt. Er ist besonders schön beobachtbar in einigen Selten-Erd-Sulfiden wie TmS und NdS [5, 42]. Er tritt bei der abgeschirmten Plasmafrequenz auf, bei der die Reflektivität einen steilen Abfall hat (vgl. Abschnitt 1.1.2). Im Magnetfeld ist diese für rzp- und lzp-Licht leicht verschoben, aber aufgrund der großen Steigung ist die Differenz der Reflektivitäten enorm. Am Beispiel von DyS , das antiferromagnetisch mit $T_N = 40\text{ K}$ ist und ein sehr großes magnetisches Moment von $10,3\ \mu_B$ [41] besitzt, werden die Auswirkungen gezeigt. Die Reflektivität von DyS ist in Abb. 1.8 gezeigt. An der Plasmakante bei ca. 3 eV gibt es einen sehr großen Kerr-Effekt (Abb. 1.9). Berechnet man allerdings zusammen mit der dielektrischen Funktion (Abb. 1.10) die Nicht-Diagonalelemente (Abb. 1.11), stellt man fest, dass der Plasmakanteneffekt um 3 eV nur ein betragsmäßig kleinen Beitrag zu den Nicht-Diagonalelementen

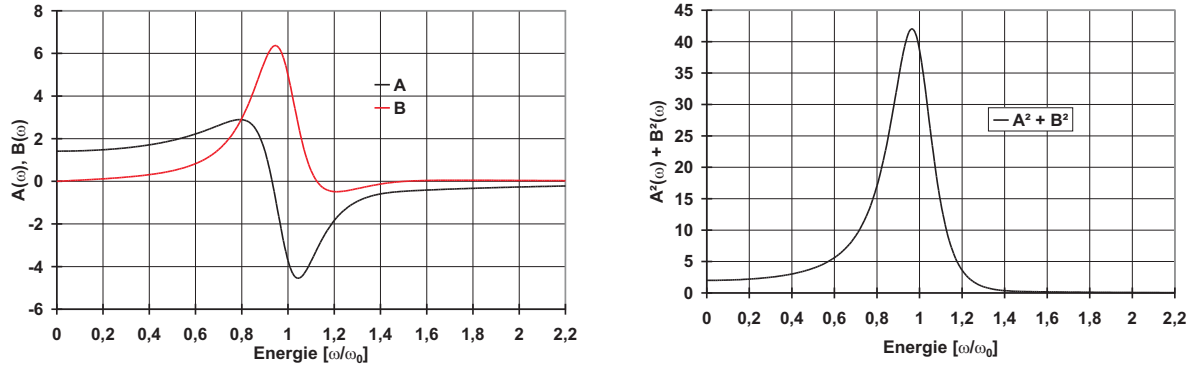


Abbildung 1.7: Polynome der optischen Konstanten A und B und $A^2 + B^2$ des schon in Abb. 1.1 dargestellten Oszillators.

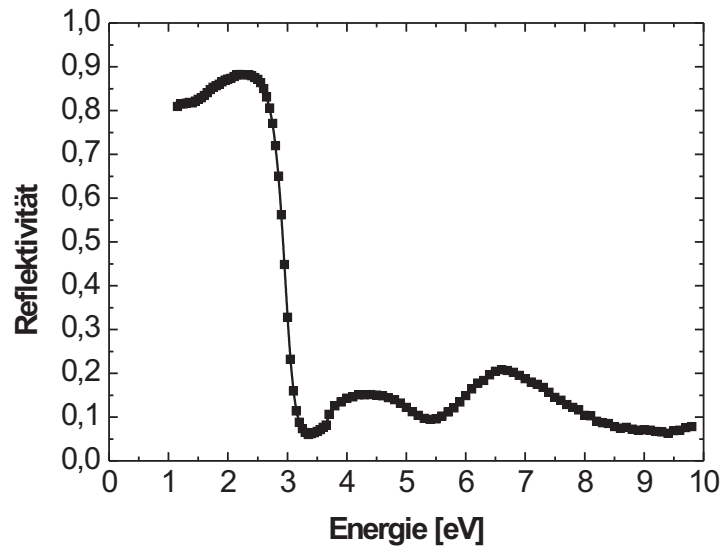


Abbildung 1.8: Reflektivität eines gespaltenen DyS -Einkristalls, aus [40].

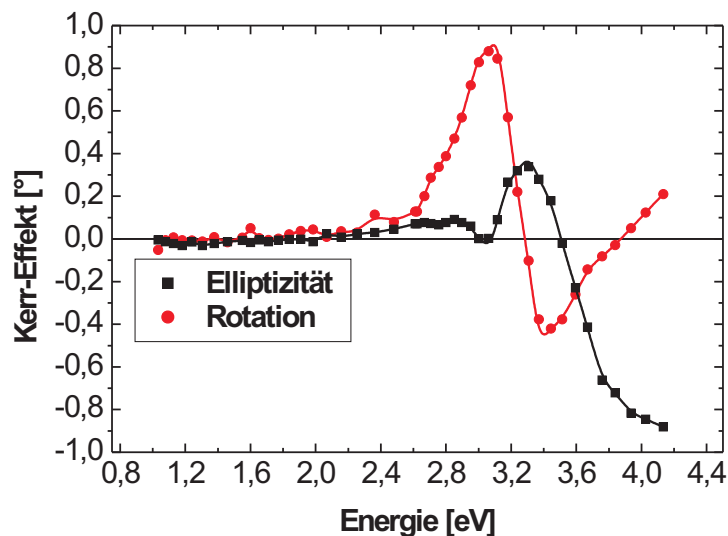


Abbildung 1.9: Kerr-Effekt von DyS bei $7,5\ T$ und $40\ K$, gemessen an einem gespaltenen Einkristall, aus [41, 40].

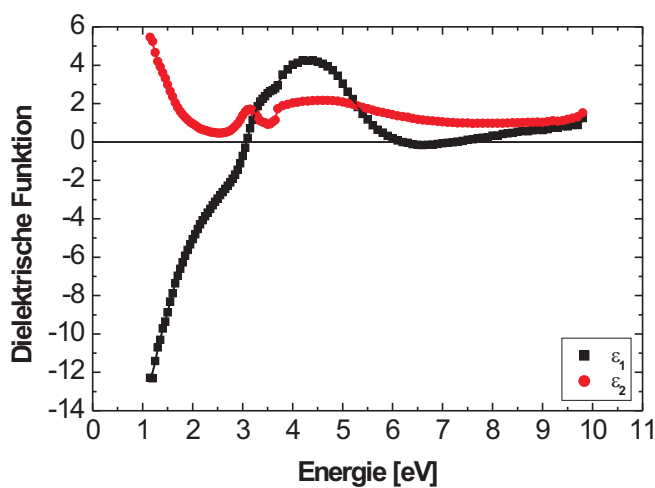


Abbildung 1.10: Dielektrische Funktion, gemessen an einem gespaltenen DyS -Einkristall. Der Realteil schneidet bei der Plasmakante bei etwa $3\ eV$ die x-Achse, der dort auftretene kleine Peak im Imaginärteil wird auf Kristallimperfectionen zurückgeführt. Die Struktur in ϵ_2 mit Maximum bei $4\ eV$ wird von zwei Absorptionen verursacht, einem $4f(Dy) \rightarrow 5d(Dy)$ und einem $3p(S) \rightarrow 5d(Dy)$. Aus [41, 40].

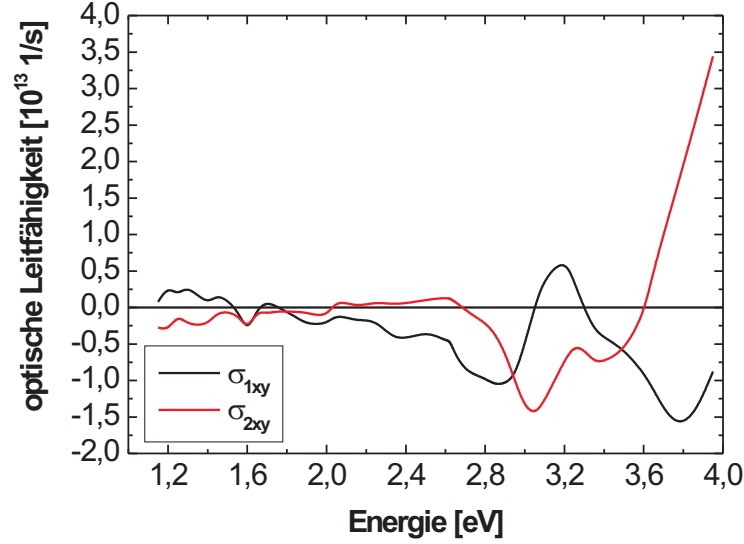


Abbildung 1.11: Nicht-Diagonalelemente der optischen Leitfähigkeit von DyS , aus [40].

hat, während die $f - d$ -Absorption bei ca. 4 eV σ_{2xy} sehr groß werden läßt. An diesem Beispiel erkennt man, dass man nicht allein von Strukturen in den Kerr-Spektren auf Absorptionsenergien schließen darf, sondern besser die Nichtdiagonal-Elemente der optischen Leitfähigkeit diskutieren sollte. Die Berechnung der Nichtdiagonalelemente erfordert allerdings die Kenntnis der optischen Funktionen. Wenn man nur die optischen Funktionen betrachtet, entgehen einem eventuell wichtige Informationen über die Zustände, die am optischen Übergang beteiligt sind, wie Spinpolarisation und Aufspaltung. Daher ist die Kombination von optischen und magnetooptischen Messungen zumindest bei magnetisch ordnenden Materialien sehr sinnvoll.

In Abb. 1.12 ist der gleiche Oszillator ohne Spinpolarisation, aber mit einer Aufspaltung von $\omega_c = 0,1\omega_0$ dargestellt. Der dispersive Teil σ_{1kl} ähnelt einem absorptiven Verlauf mit Maximum bei ω_0 , der absorptive σ_{2kl} einem dispersiven mit Nulldurchgang bei ω_0 . Das Kerr-Signal ist ohne Spinpolarisation wesentlich kleiner und die Linienform verschieden vom Fall mit vollständiger Spinpolarisation. Als drittes Beispiel ist in Abb. 1.13 der Oszillator mit vollständiger Spinpolarisation und Aufspaltung $\omega_c = 0,1\omega_0$ dargestellt. Die Spektren sind dem Fall in Abb. 1.6 ähnlich, die Resonanz erscheint aber in $\tilde{\sigma}_{kl}$ um $1/2\omega_c$

verschoben. Außerdem hat die Aufspaltung den Kerr-Effekt verstärkt.

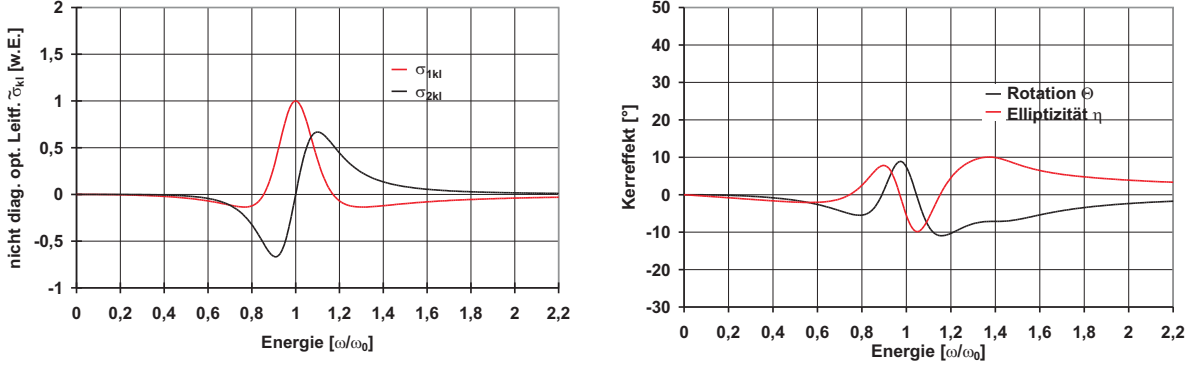


Abbildung 1.12: Nichtdiagonalelement der optischen Leitfähigkeit und Kerr-Effekt des bereits in Abb. 1.1 dargestellten Oszillators ohne Spinpolarisation mit Aufspaltung $\omega_c = 0,1 \omega_0$.

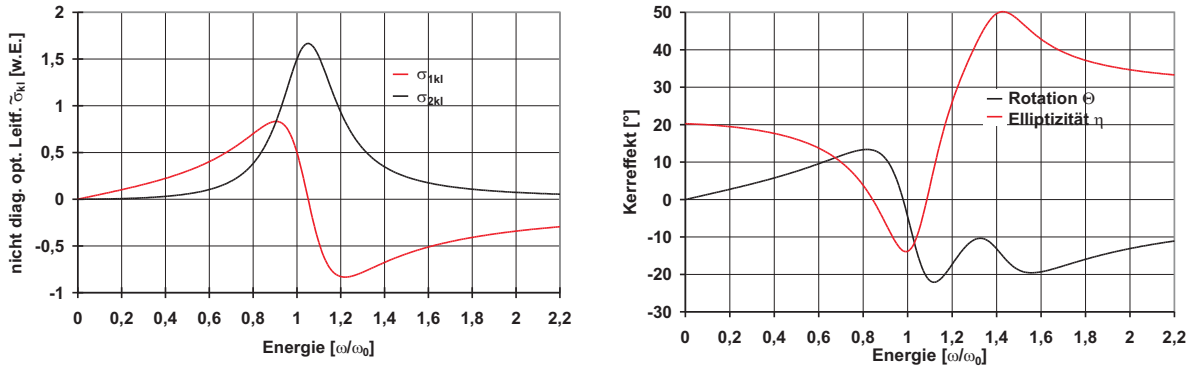


Abbildung 1.13: Nichtdiagonalelement der optischen Leitfähigkeit und Kerr-Effekt des bereits in Abb. 1.1 dargestellten Oszillators mit vollständiger Spinpolarisation und mit Aufspaltung $\omega_c = 0,1 \omega_0$.

1.2.5 Jones-Matrix-Formalismus

Zur Berechnung der Wechselwirkung von polarisiertem Licht mit optischen Komponenten werden sogenannte Jones-Matrizen verwendet [35]. Das Licht wird durch folgenden Vektor beschrieben:

$$\mathbf{E} = e^{i(\omega t - g_3 x_3)} \begin{pmatrix} E_1 e^{i\delta_1} \\ E_2 e^{i\delta_2} \end{pmatrix}. \quad (1.55)$$

Der Ausbreitungsvektor des Lichts ist $\mathbf{g} = (0, 0, g_3)$, δ_1 und δ_2 sind die Phasen der Teilwellen parallel zu \mathbf{e}_1 und \mathbf{e}_2 . Meist wird der Intensitätsanteil weggelassen, dann kann man z.B. linear polarisiertes Licht als Vektor $(\cos \phi, \sin \phi)$ schreiben, wenn ϕ der Winkel zwischen Polarisationsrichtung und \mathbf{e}_1 ist, oder rzp(-) bzw. lzp(+) Licht als $(1/\sqrt{2}) (\mp i, i)$. Optische Komponenten werden als Matrizen geschrieben, wechselwirkt das Licht \mathbf{E} mit der Komponente \hat{B} , so hat es danach den Polarisationszustand $\mathbf{E}' = \hat{B}\mathbf{E}$. Ein linearer Polarisator lässt sich durch folgende Matrix darstellen:

$$\hat{B}_{lP} = \begin{pmatrix} \cos^2 \phi & \sin \phi \cos \phi \\ \sin \phi \cos \phi & \sin^2 \phi \end{pmatrix}, \quad (1.56)$$

und der sogenannte Soleil-Babinet-Kompensator [43]:

$$\hat{B}_{SB} = \begin{pmatrix} \cos^2 \phi e^{i\Delta/2} + \sin^2 \phi e^{-i\Delta/2} & 2i \sin \phi \cos \phi \sin(\Delta/2) \\ 2i \sin \phi \cos \phi \sin(\Delta/2) & \sin^2 \phi e^{i\Delta/2} + \cos^2 \phi e^{-i\Delta/2} \end{pmatrix}. \quad (1.57)$$

Der Soleil-Babinet-Kompensator ist doppelbrechend und zeigt eine Phasenverschiebung von Δ zwischen seiner langsamen und seiner schnellen Achse, ϕ ist der Winkel zwischen der langsamen Achse und der Polarisationsachse des einfallenden Lichtes. Der polare magnetooptische Kerreffekt einer magnetisierten Probe lässt sich für kleine Winkel Θ und η durch folgende Matrix darstellen:

$$\hat{B}_{MO} \approx \begin{pmatrix} 1 & \Theta - i\eta \\ \Theta - i\eta & -1 \end{pmatrix}. \quad (1.58)$$

Ein anderer Formalismus zur Beschreibung des Polarisationszustandes ist die Poincaré-Kugel [43]. Linear polarisiertes Licht befindet sich auf dem Äquator, rzp- bzw. lzp-Licht auf den Polen. Der Polarisationszustand wird durch einen Punkt auf dieser Kugel beschrieben. Dieser ist durch einen Längswinkel, der den Winkel zwischen \mathbf{e}_1 und der großen Hauptachse der Rotationsellipse, und einen Breitenwinkel, der die Elliptizität angibt, beschrieben. Optische Komponenten bewirken, dass dieser Punkt sich auf dieser

Kugel bewegt und so sich der Polarisationszustand ändert. Diese Beschreibung ist elegant, aber die Handhabung der Jones-Matrizen fällt leichter, so dass letztere in dieser Arbeit bevorzugt wird.

1.3 Magnetismus

1.3.1 Magnetische Größen

Wie man oben gesehen hat, wird der Kerr-Effekt einerseits durch die optischen Eigenschaften bestimmt, andererseits durch die Spinpolarisation, d.h. durch die magnetischen Eigenschaften. Deswegen werden hier die häufigsten Erscheinungsformen des Magnetismus kurz dargestellt. Die Definition der magnetischen Größen folgt dabei dem Système International (SI) bzw. dem System von Giorgi-Mie. Dort ist die Magnetische Flussdichte, wie bereits in Abschnitt. 1.1.1 erwähnt $\mathbf{B} = \mu_0(\mathbf{H} + \mathbf{M})$. Die Suszeptibilität ist definiert über $\mathbf{M} = \hat{\chi}\mathbf{H}$ und eigentlich eine tensorielle Größe. Betrachtet man nur eine Richtung bzw. ein isotropes Material und schreibt χ als Skalar, spricht man von Diamagnetismus wenn χ negativ ist, andernfalls von Paramagnetismus. Im Allgemeinen ist χ feld- und temperaturabhängig, im Fall von magnetischer Ordnung möglicherweise auch abhängig vom vorherigen Zustand. Die Magnetisierung M ist das magnetische Moment μ pro Volumeneinheit V

$$M = \frac{\mu}{V}, \quad (1.59)$$

wobei man sich das magnetische Moment als verursacht von einem Strom I um eine Fläche A vorstellt:

$$\mu = \frac{I}{A}. \quad (1.60)$$

Magnetische Momente von Ionen werden meist als Vielfache des Bohr'schen Magneton $\mu_B = e\hbar/2m_e \approx 9,274 \cdot 10^{-24} \text{Am}^2$ angegeben. Die Magnetisierung lässt sich auch aus der freien Energie ableiten:

$$M = -\frac{\partial F}{\partial B}. \quad (1.61)$$

1.3.2 Diamagnetismus

Der durch das eigene magnetische Moment gestörte Hamiltonian eines isolierten Ions lässt sich als

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \mu_B(\mathbf{L} + g\mathbf{S}) \cdot \mathbf{B} + \frac{e^2}{8m_e} \sum_i (\mathbf{B} \times \mathbf{r}_i)^2 \quad (1.62)$$

schreiben [44]. Der erste Term \hat{H}_0 ist der Hamiltonian des ungestörten Ions, der zweite Term ist der paramagnetische Term. \mathbf{L} repräsentiert den Gesamtbahnpuls, \mathbf{S} den Gesamtspin, g den Landé-Faktor. In bestimmten Fällen verschwindet der paramagnetische Term und es verbleibt der dritte, diamagnetische Term. Es wird über alle i Elektronen summiert, \mathbf{r}_i ist der Ortsoperator. Bei einem sphärischen Atom ist die Energieverschiebung für den Grundzustand $|0\rangle$ durch die diamagnetische Störung in erster Ordnung:

$$\Delta E_0 = \frac{e^2 B^2}{12m_e} \sum_i \langle 0 | r_i^2 | 0 \rangle. \quad (1.63)$$

Wenn sich N Ionen im Volumen V befinden, ist die Änderung der freien Energie $\partial F = (N/V)\partial\Delta E_0$. Jetzt kann man nach Gl. 1.61 die Magnetisierung berechnen. Die Suszeptibilität $\chi = \mu_0 M/B$ ist somit

$$\chi = -\frac{N}{V} \frac{e^2 \mu_0}{6m_e} \sum_i \langle r_i^2 \rangle. \quad (1.64)$$

Dieses ist die Suszeptibilität des Langevin'schen Diamagnetismus. Sie ist temperaturunabhängig. Die molare Suszeptibilität $\chi_{Mol} = \chi_V/\rho$ (χ_V Volumensuszeptibilität, ρ Dichte) der Edelgase liegt zwischen -10^{-10} und $-10^{-11} \text{ m}^3/\text{Mol}$ [45]. Jedes Atom hat einen negativen, diamagnetischen Beitrag zur Suszeptibilität, hat es allerdings einen Gesamtdrehimpuls $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$, so wird dieser durch den positiven, um drei Größenordnungen größeren paramagnetischen Beitrag überdeckt. Ionen mit ganz oder bis auf ein fehlendes Elektron halbgefüllter Valenzschale haben einen diamagnetischen Grundzustand.

Das Elektronengas im Metall liefert ebenfalls einen diamagnetischen Beitrag. Dieser Beitrag wird Landau'scher Diamagnetismus genannt. Er kommt dadurch zustande, dass unter Einfluss des Magnetfeldes die Verteilung der Elektronen im freien Elektronengas in Landau-Niveaus zerfällt, und sich dadurch die totale Energie ändert [44]. Es kann gezeigt werden, dass der Landau-Beitrag in erster Näherung $-1/3$ von dem des paramagnetischen Pauli-Beitrags χ_P (siehe Abschnitt 1.3.3) beträgt:

$$\chi_L = -\frac{\chi_P}{3} = -\frac{1}{3}\mu_0\mu_B^2 D(E_F). \quad (1.65)$$

Berücksichtigt man die effektive Masse m^* , so ist

$$\chi_L = -\left(\frac{m_e}{m^*}\right)^2 \frac{\chi_P}{3}. \quad (1.66)$$

Ist die effektive Masse also kleiner als $m_e/\sqrt{3}$ (m_e Elektronenmasse), ist $\chi_L > \chi_P$ und der freie Elektronenbeitrag des Metalls insgesamt diamagnetisch.

1.3.3 Paramagnetismus

Ein freies Ion mit dem Gesamtdrehimpuls J hat folgendes effektives magnetisches Curie-Moment [44]:

$$\mu_{\text{eff}} = g_J \cdot \mu_B \cdot \sqrt{J(J+1)}. \quad (1.67)$$

Der Landé'sche g-Faktor ist:

$$g_J = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}, \quad (1.68)$$

J , L und S berechnet sich nach den Hund'schen Regeln, es ist Spin-Bahn-Aufspaltung angenommen. Im Magnetfeld spaltet der Grundzustand in $J(J+1)$ Niveaus auf. Aus Überlegungen über die Besetzung dieser Energieniveaus kann man die Magnetisierung

$$M = Ng_J J \mu_B B_J(x) \quad (1.69)$$

aus der freien Energie ableiten. B_J ist die Brillouin-Funktion mit

$$x = g_J J \mu_B B_a / k_B T \quad (1.70)$$

und $k_B = 1,38062 \cdot 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}}$:

$$B_J(x) = \frac{2J+1}{2J} \coth\left(\frac{(2J+1)x}{2J}\right) - \frac{1}{2J} \coth\left(\frac{x}{2J}\right). \quad (1.71)$$

Ist die thermische Energie $k_B T$ viel größer als die magnetische $g_J J \mu_B B_a$, ist $x \ll 1$ und man kann den \coth linearisieren:

$$M = \frac{NJ(J+1)g_J^2 \mu_B^2 B_a}{3k_B T}. \quad (1.72)$$

Daraus folgt das Curie'sche Gesetz

$$\chi = \frac{C}{T} \quad (1.73)$$

mit der Curie-Konstante

$$C = \frac{\mu_0 N p^2 \mu_B^2}{3k_B} \quad (1.74)$$

mit der effektiven Anzahl Bohr'scher Magnetonen $p = g_J \sqrt{J(J+1)}$. Bei größerem x gilt die Näherung nicht, und man kommt für $x > 1$ bald in die paramagnetische Sättigung. Im Festkörper kann man von Spin-Bahn-Kopplung ausgehen, wenn diese die weitaus größte Störung auf die Valenzelektronen ist. Das ist recht gut bei den $4f$ -Elementen der Fall, wo die $4f$ -Elektronen tief im Atom sitzen, abgeschirmt von den $6s$ -Elektronen. Bei den $3d$ -Elementen sind jedoch die Kristallfelder die entscheidende Störung und L ist keine gute Quantenzahl mehr. Die theoretischen Werte für das magnetische Moment stimmen allerdings dann meist gut mit den experimentellen Daten überein, wenn man in Gl. 1.72 statt J den Gesamtelektronenspin S einsetzt [46]. Daher sagt man, der Bahndrehimpuls L sei „gequencht“. Bei den $5f$ -Elementen ist die Spin-Bahn-Kopplung oft von gleicher Größenordnung wie die Kristallfelder, so dass hier keine einfache Berechnung möglich ist.

Bei schweren Elementen kann die Spin-Bahn-Kopplung, die bei Wasserstoff-ähnlichen Ionen mit Z^4 und sonst mit Z^2 geht, keine kleine Störung mehr sein. Unter Umständen hat das zur Folge, dass L und S keine gute Quantenzahlen mehr sind. Im Extremfall herrscht die jj -Kopplung, bei der l und s jedes einzelnen Elektrons zu j koppeln und sich die j zu J summieren [44]. Der Übergangsbereich von Spin-Bahn-Kopplung zur jj -Kopplung wird auch als „intermediate coupling“ bezeichnet.

Der Curie-Paramagnetismus bezieht sich auf den Grundzustand. Es sind jedoch bestimmte Ionen, etwa Eu^{3+} , bekannt, bei denen $J = 0$ aufgrund einer bis auf ein Elektron fehlenden halbgefüllten Valenzschale ist, die jedoch trotzdem über ein paramagnetisches Moment verfügen. Bei diesen liegt der erste angeregte Zustand $J = 1$ nah genug am Grundzustand, um thermisch angeregt zu werden. Es resultiert ein temperaturabhängiges effektives Moment, bei Eu^{3+} immerhin $3,4 \mu_B$ bei 300 K. Van Vleck hat berechnet, dass dieses bei Eu^{3+} zu einer fast temperaturunabhängigen, paramagnetischen Suszeptibilität bis etwa 100 K führt [47]. Dieses Phänomen wird Van-Vleck-Paramagnetismus genannt. Neben dem Beitrag der lokalisierten Momente liefern in Metallen auch die delokalisierten Momente einen Beitrag, Pauli-Paramagnetismus genannt. Man stellt sich das Leitungsband aufgeteilt in zwei Spinunterbänder vor (Abb. 1.14). Im äußeren Magnetfeld hat das parallel zu diesem Feld polarisierte Unterband eine andere Energie als das antiparallel ausgerichtete. Bei realistischen Temperaturen weit unter der Fermi-Temperatur müssen nur die Elektronen an der Fermi-Kante berücksichtigt werden. Die Energieverschiebung führt zu unterschiedlichen Elektronenkonzentrationen für „Spin up“ und „Spin down“:

$$n_{\uparrow,\downarrow} = \frac{1}{2}(n \pm D(E_F)\mu_B B_a). \quad (1.75)$$

Es ergibt sich eine Magnetisierung $M = \mu_B(n_{\uparrow} - n_{\downarrow}) = D(E_F)\mu_B^2 B_a$. Mit der Zustandsdichte am Fermi-Niveau $D(E_F) = (3/2)(n/E_F)$ ergibt sich schließlich die in guter erster Näherung temperaturunabhängige Pauli-Suszeptibilität:

$$\chi_P = \frac{3n\mu_0\mu_B^2}{2E_F}. \quad (1.76)$$

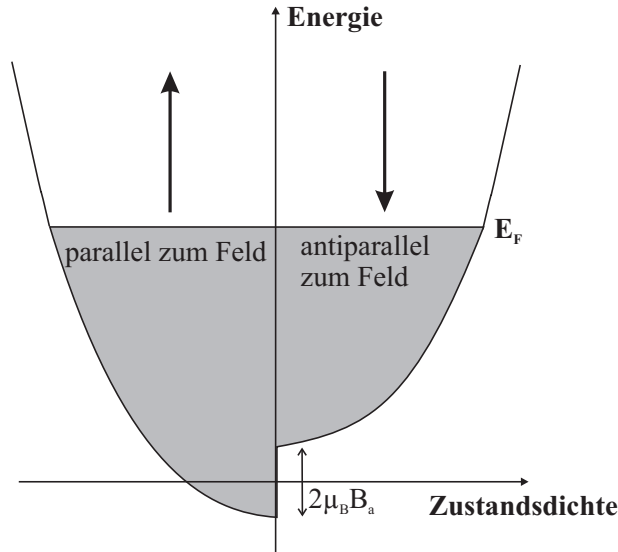


Abbildung 1.14: Aufspaltung des Leitungsbandes in die zwei Spinunterbänder im äußeren Magnetfeld B_a (aus [48] nach [46]).

1.3.4 Magnetische Ordnung

Die lokalisierten Momente im Paramagneten können wechselwirken. Bei einigen Materialien wird diese Wechselwirkung unterhalb einer Ordnungstemperatur so groß, dass sich eine feste Spinstruktur herausbildet. Zur theoretischen Behandlung dieses Phänomens geht man vom folgenden Hamiltonian aus:

$$\hat{H} = - \sum_{i,j} J_{i,j} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j + g\mu_B \sum_j \mathbf{S}_j \cdot \mathbf{B}. \quad (1.77)$$

Der erste Term beschreibt die Austauschwechselwirkung zwischen den Spins i und j mit dem Austauschintegral J_{ij} , der zweite ist der Zeemann-Term. In der Molekularfeldtheorie definiert man ein effektives Molekularfeld auf den Spin i

$$\mathbf{B}_{mf} = -\frac{2}{g\mu_B} \sum_j J_{ij} \mathbf{S}_j, \quad (1.78)$$

mit dem man dem Hamiltonian in Gl. 1.77 als effektiven Hamiltonian schreibt:

$$\hat{H} = g\mu_B \sum_i \mathbf{S}_i \cdot (\mathbf{B} + \mathbf{B}_{mf}). \quad (1.79)$$

Nun identifiziert man dieses Molekularfeld mit dem Weiss'schen Feld aus der klassischen Weiss-Theorie, für den Ferromagneten $\mathbf{B}_{mf} = \lambda \mathbf{M}$. Die weitere Ableitung ist der des Curie-Gesetzes ähnlich, man setzt jedoch in Gl. 1.70 $B_a + \lambda M$ statt B_a ein. Man kann dann einen Ausdruck für die Ordnungstemperatur, die Curie-Temperatur T_C , gewinnen, und ableiten, dass für Temperaturen höher als T_C die Suszeptibilität dem Curie-Weiss-Gesetz $\chi = 1/(T - T_C)$ folgt. Die Ergebnisse aus der Weiss-Theorie sind sehr reichhaltig, man erhält Gleichungen für T_C , die Sättigungsmagnetisierung $M_S(T)$, die Suszeptibilität nahe T_C u.a.. Dabei sind die sich ergebenden T_C s i.d.R., besonders bei itineranten Magneten, zu klein. Es sei auf [49] verwiesen. Beim einfachen Antiferromagneten geht man von zwei antiparallelen Spinuntergittern aus. Auch hier folgt das Curie-Gesetz. Kompliziertere Fälle sind die ferrimagnetische Ordnung oder die helikale Ordnung, bei der man auch die Austauschwechselwirkung zum übernächsten Nachbarn berücksichtigt. Generell beschreibt man die Suszeptibilität oberhalb der Ordnungstemperatur mit dem modifizierten Curie-Weiss-Gesetz:

$$\chi(T) = \chi_0 + \frac{C}{T - \theta_P}. \quad (1.80)$$

χ_0 berücksichtigt alle temperaturunabhängigen Beiträge, etwa den diamagnetischen und den Pauli- und Van-Vleck-Beitrag. Die Curie-Konstante C ist durch Gl. 1.74 gegeben. Damit hat man die Möglichkeit, aus einer Magnetisierungsmessung das effektive Moment (Gl. 1.67) zu bestimmen. Die paramagnetische Curie-Temperatur θ_P ist bei antiferromagnetischer Ordnung negativ. Sie unterscheidet sich normalerweise betragsweise von der Néel-Temperatur T_N und dient hier nur als Parameter. Die Temperatur, bei der ein physikalischer Übergang von einer geordneten in eine ungeordnete Phase stattfindet, ist T_N . Sie liegt nah am Maximum von $\chi(T)$ beim Wendepunkt von demselben.

Es gibt unzählige Mechanismen, die eine magnetische Ordnung hervorrufen. Bei einem Metall mit lokalisierten Spins kann der Austausch durch die RKKY (Ruderman, Kittel, Kasuya, Yosida)-Wechselwirkung vermittelt werden [44]. Verwirrenderweise wird dieser Austausch auch itineranter Austausch genannt, weil der Austausch über die Leitungselektronen übertragen wird. Ein lokalisierter Spin verursacht eine Störung im Elektronengas, die sich ausbreitet und so andere lokalisierte Spins beeinflusst. Das Austauschintegral J

ist vom Abstand der Spins r abhängig (k_F Fermi-Wellenzahl):

$$J_{RKKY}(r) \propto \frac{\cos(2k_F r)}{r^3}. \quad (1.81)$$

Das Vorzeichen wechselt mit dem Abstand, somit ist es vom Abstand abhängig, ob zwei Spins ferromagnetisch ($J > 0$) oder antiferromagnetisch koppeln ($J < 0$). Der itinerante Austausch ist exemplarisch in den $4f$ -Magnetten, wird aber auch bei magnetischen Uranverbindungen angenommen. Hier existiert als Faustregel das Hill-Limit [19]

$$d_{Hill} = 3,4 \text{ \AA}. \quad (1.82)$$

Ist der Abstand der Uran-Atome kleiner als das Hill-Limit, ist es paramagnetisch, ist er größer, liegt oft magnetische Ordnung vor. In diesem Fall ist die Überlappung der $5f$ -Elektronen gering genug um sie als lokalisiert auftreten zu lassen.

In Metallen, bei denen die magnetischen Momente der delokalisierten Elektronen koppeln, spricht man von Bandmagnetismus. So wie ein äußeres Feld beim Pauliparamagnetismus die Spinunterbänder polarisiert (Abb. 1.14), kann es, wenn es zu einer Energieabsenkung führt, eine spontane Polarisierung der Spinunterbänder geben. Das ist dann der Fall, wenn das Stoner-Kriterium erfüllt ist [44]:

$$ID(E_F) \geq 1 \quad (1.83)$$

mit $I = \mu_0 \mu_B^2 \lambda$ als Austauschaufspaltung und der Zustandsdichte $D(E_F)$ am Fermi-Niveau. Typische Bandmagnete sind die klassischen Ferromagnete Fe , Co , Ni .

Kapitel 2

Experimentelles

2.1 Bestimmung der optischen Konstanten

2.1.1 Ellipsometrie

Die Bestimmung der optischen Konstanten erfolgte überwiegend mit Ellipsometrie. Im Energiebereich von 1 bis 4,5 eV geschah dieses am hauseigenen von K. Litfin konstruierten Raumtemperatur - PSA (polarizer-sample-analyzer) - Ellipsometer. Eine ausführliche Beschreibung des Aufbaus (Abb. 2.1) befindet sich in [50]. Das Licht aus einem Leiss-Prismendoppelmonochromator fällt auf eine Linse, die das Licht parallelisiert. Das parallele Licht geht durch einen Glan-Taylor-Polarisator und trifft auf die auf ein Goniometer montierte Probe. Das Goniometer ermöglicht Einstellungen des Einfallswinkels von 45° bis 90° . Ist das einfallende, linear polarisierte Licht nicht senkrecht oder parallel zur Einfallsebene polarisiert, und der Einfallswinkel $\neq 0^\circ$, so ist das Licht nach der Reflexion gemäß den Fresnel'schen Gleichungen elliptisch polarisiert. Das reflektierte Licht wird durch einen rotierenden Glan-Taylor-Polarisator analysiert, wobei als Detektor eine Silizium-Diode dient.

Das periodische Signal am Detektor wird einer Fourieranalyse unterworfen. Bei sauberer Justage des Ellipsometers verbleibt aus der Fourierreihe nur ein konstanter Term und jeweils der 2. Sinus- und Cosinus-Term (die Intensität hinter dem Polarisator ist periodisch mit π). Aus den Fourier-Koeffizienten lässt sich die Elliptizität ϵ der Polarisationsellipse und der Azimutwinkel Φ , der Winkel zwischen großer Hauptachse der Ellipse nach und

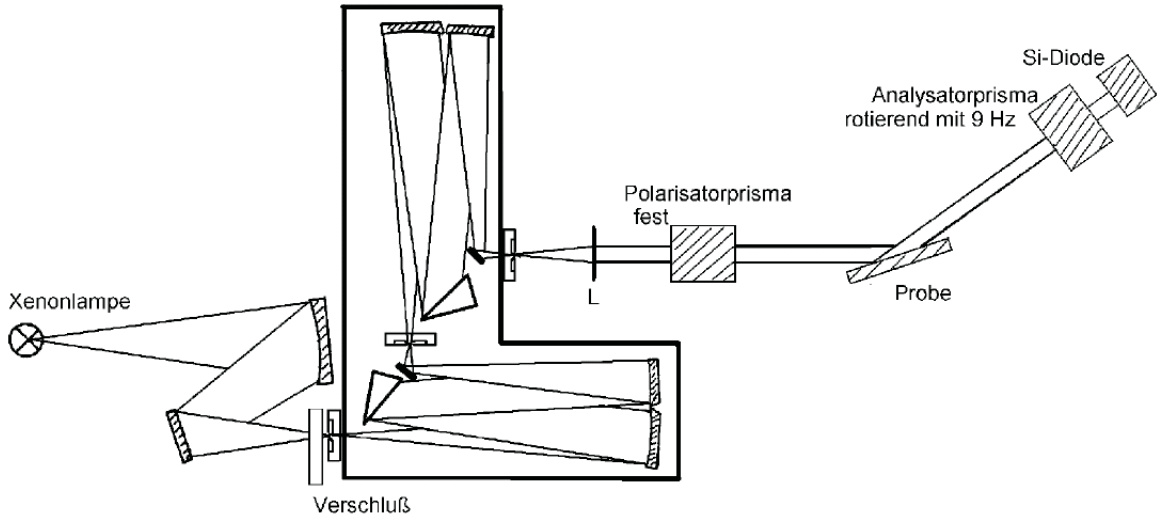


Abbildung 2.1: Institutseigenes Ellipsometer, aus [50].

der Polarisationsrichtung vor der Reflektion, berechnen. Mit diesen Winkeln folgt das Verhältnis $\tilde{\rho}$ des komplexen Reflexionskoeffizienten $\tilde{\rho}_s$ senkrecht zur Einfallsebene und dem Reflexionskoeffizienten $\tilde{\rho}_p$ parallel zur Einfallsebene [51]:

$$\tilde{\rho} = \frac{\tilde{\rho}_s}{\tilde{\rho}_p} = \frac{(\cot \Phi - i\epsilon)(\tan P + i\gamma_p)}{(1 + i\epsilon \cot \Phi)(1 - \gamma_p \tan P)}. \quad (2.1)$$

P ist der Polarisationswinkel des einfallenden Lichts gegenüber der Einfallsebene, γ_p die Nichtidealität des Analysators, die Nahe 1 sein sollte. Mit dem bekannten Einfallswinkel Θ kann man ρ in die dielektrische Funktion umrechnen [52]:

$$\tilde{\epsilon} = \left(\frac{1 - \tilde{\rho}}{1 + \tilde{\rho}} \right)^2 \sin^2 \Theta \tan^2 \Theta + \sin^2 \Theta. \quad (2.2)$$

Θ sollte um 75° betragen, denn dort ist $|\tilde{\rho}|$ aufgrund der Nähe zum Brewster- bzw. Haupteinfallswinkel recht groß. Als Polarisationswinkel P ist $20 - 30^\circ$ praktikabel. Gerne überprüft man die Qualität einer Messung anhand der ellipsometrischen Winkel Ψ und Δ , mit denen das komplexe Reflektionsverhältnis $\tilde{\rho} = \tan \Psi e^{i\Delta}$ dargestellt werden kann, denn auch hier gilt die Kramers-Kronig-Relation. Hat der eine Winkel ein Extremum, hat der andere maximale Steigung.

Wie man sieht, ermöglicht die Ellipsometrie die Ermittlung der vollständigen, komplexen

optischen Funktionen. In Bezug auf optische Materialien mit orthorhombischer Symmetrie hat die Ellipsometrie jedoch den Nachteil, dass der Polarisationsvektor aufgrund des schiefen Einfalls nie parallel zu einer der Kristallachsen a , b und c sein kann. Bei der Untersuchung eines dielektrischen Filmes würde dieses eine aufwändige Analyse erforderlich machen. Bei einer optisch dicken metallischen Probe kann aber die Auswertung wie bei einem optisch dicken isotropen Medium vorgenommen werden, wenn wie folgt verfahren wird: Fällt das Licht beispielsweise auf einen Kristall mit einer reflektierenden Oberfläche ab ein, kann man den Kristall so einbauen, dass der Polarisationsvektor hauptsächlich parallel zu a und die Komponente parallel zu b sehr klein ist. Da es sich um dicke metallische Proben handelt, gibt es keinen Einfluss einer weiteren Oberfläche in c -Richtung. Somit werden in diesem Beispiel die optischen Eigenschaften mit $\mathbf{E} \parallel a$ gemessen. Analog können an dieser Probe auch die optischen Eigenschaften mit $\mathbf{E} \parallel b$ ermittelt werden. Um Untersuchungen mit $\mathbf{E} \parallel c$ zu machen, benötigt man einen Kristall, bei dem die c -Achse in der reflektierenden Oberfläche liegt.

Die ellipsometrischen Messungen in dem Energiebereich 4,5 bis 32 eV geschahen am VUV-Ellipsometer am BESSY II in Berlin. Dieses Spektrometer ist in [53] beschrieben. Das Synchrotron dient als Lichtquelle mit hoher Intensität im VUV und XUV. Das Messprinzip entspricht dem beschriebenen Hausellipsometer. Es ist jedoch eine UHV-Apparatur, als Polarisatoren dienen statt Quarzprismen Rochon-Prismen aus MgF_2 bis 9,8 eV, bei noch höheren Energien Reflektionsprismen aus Gold.

2.1.2 Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie (FT-IR)

Für den Energiebereich unterhalb von 1 eV stand leider kein Ellipsometer zur Verfügung. Daher wurden Reflektionsmessungen mit einem Fourier-Transformations-Infrarot-Spektrometer durchgeführt. Auf eine ausführliche Darstellung dieser Art von Spektroskopie wird hier verzichtet und auf [54] verwiesen. FT-Spektroskopie hat den Vorteil, dass es im IR gegenüber Spektrometern mit Gitter- oder Prismenmonochromator eine hohes spektrales Auflösungsvermögen bei hoher Intensität besitzt. Außerdem erhält man Spektren in kurzer Zeit, da man einen Intensitätsverlauf über der Interferometerposition misst, der dann mit einer Fouriertransformation in die Intensität über der Energie umgerechnet wird.

Hier wurde ein Bruker-FT-IR 113v-Spektrometer verwendet, das Messungen im Spektralbereich von ca. 1 meV bis etwa 1 eV ermöglicht. Die Berechnung der komplexen op-

tischen Funktionen aus der Reflektivität geschah durch Kramers-Kronig-Transformation (Abschnitt 1.1.3).

2.2 Messen des polaren magnetooptischen Kerr-Effektes (MOKE)

2.2.1 Tieftemperatur-Kerr-Spektrometer der Hochmagnetfeldanlage (HMFA)

Die Messungen des magnetooptischen Kerr-Effektes wurden am von M. Broschwitz [31] nach J. Metzdorf [55, 56] aufgebauten Spektrometer durchgeführt. Der Aufbau ist in Abb. 2.2 zu sehen. Es mussten jedoch einige Details verändert werden, die unten erläutert werden.

Die Schwierigkeit beim Messen des Kerr-Effektes ist seine Kleinheit, denn auch bei Ferromagneten müssen meist Winkel in der Größenordnung von $0,1^\circ$ gemessen werden. Die Messung solch eines kleinen Winkels erfordert geeignete Modulationsmethoden. In diesem Fall wird dazu ein schwingender Zweifeldpolarisator verwendet. Dieser besteht aus einem senkrecht hängenden Metallstreifen, der durch Piezokristalle zum Schwingen mit der Frequenz von etwa 10 Hz angeregt wird. Am Ende dieses Streifens befindet sich auf jeder Seite jeweils ein Polarisationsprisma. Die Polarisationsachsen sind senkrecht zueinander angeordnet. Somit werden die Polarisationsprismen abwechselnd in den Strahl gebracht, der dadurch moduliert wird. Es wird abwechselnd die senkrechte und die waagerechte Komponente des einfallenden Strahl gemessen. Der Intensitätsverlauf ergibt eine Rechteckfunktion wie in Abb. 2.4 dargestellt. Ein Lock-In-Verstärker misst die Intensitätsdifferenz ΔI dieser Komponenten. Im Gegensatz zum Idealfall sind die Rechtecke jedoch durch Lücken getrennt und abgerundet. Die Lücken rühren daher, dass die Fassung der Polarisatoren den Strahl abdeckt, wenn der Schwinger durch seine Ruhelage geht. Die Rundungen werden dadurch verursacht, dass die Polarisatoren beim Schwingen um den Aufhängepunkt des Metallschwingers drehen. Der durch die Signalform verursachte Fehler kann durch einen Korrekturfaktor berücksichtigt werden, er ist aber bei exakter Justage des Spektrometers nahe 1.

Das Magnetfeld wird durch einen nach seinem Erfinder benannten Bitter-Magneten der

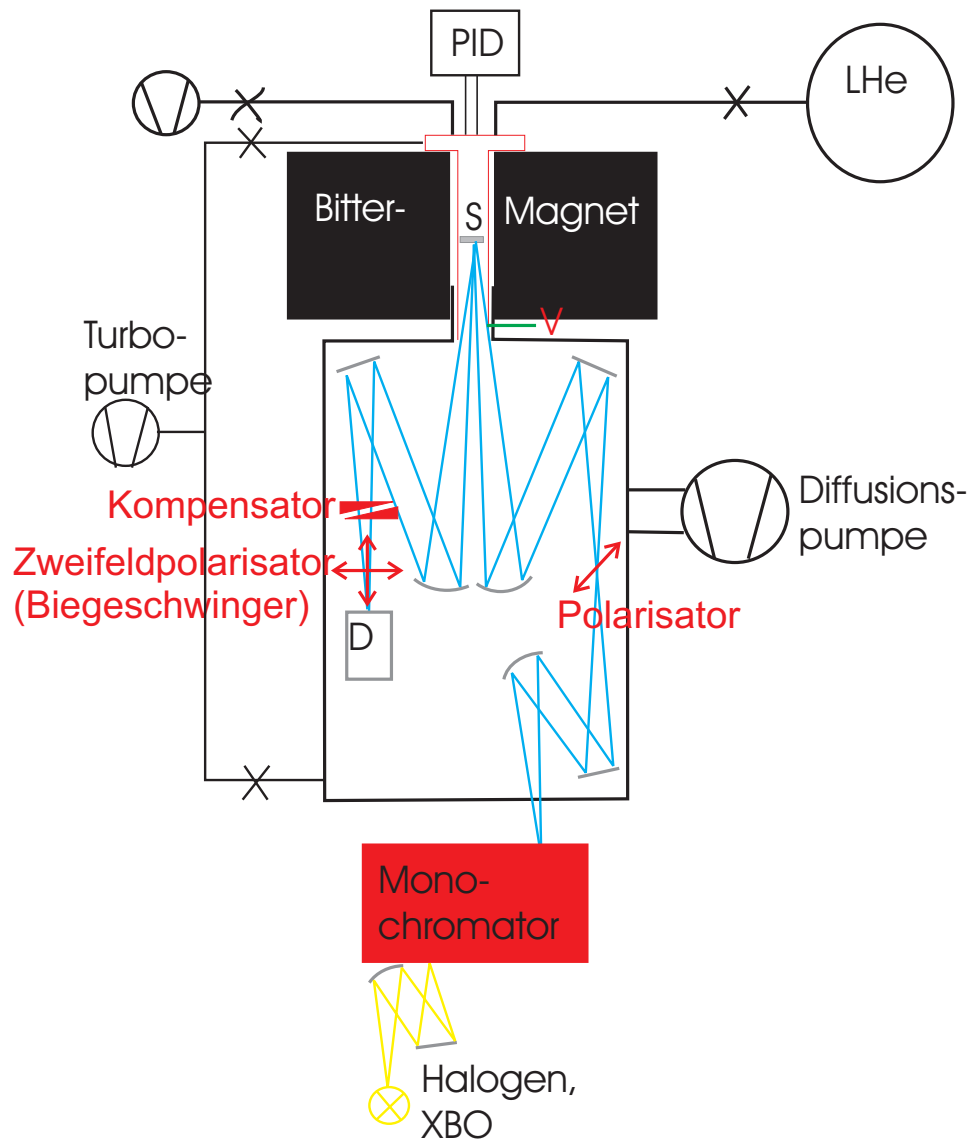


Abbildung 2.2: Aufbau des Tieftemperatur-Spektrometers. Erklärung der Abkürzungen: PID - proportional/integral/differential-Regelung, LHe - liquides Helium, XBO - Xenon-Kurzbogenlampe.

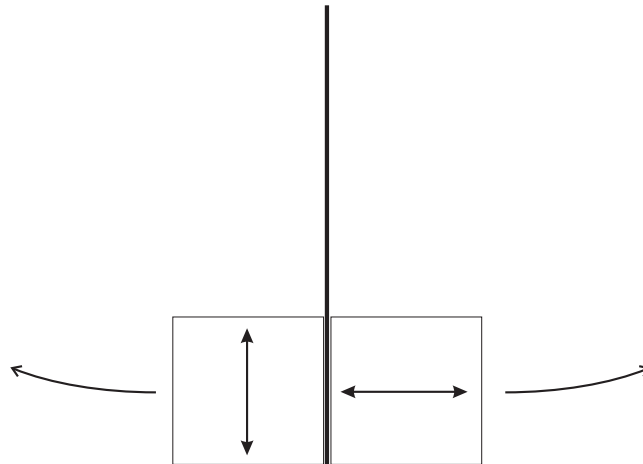


Abbildung 2.3: Skizze des Zweifeldpolarisators, auch Biegeschwinger genannt.

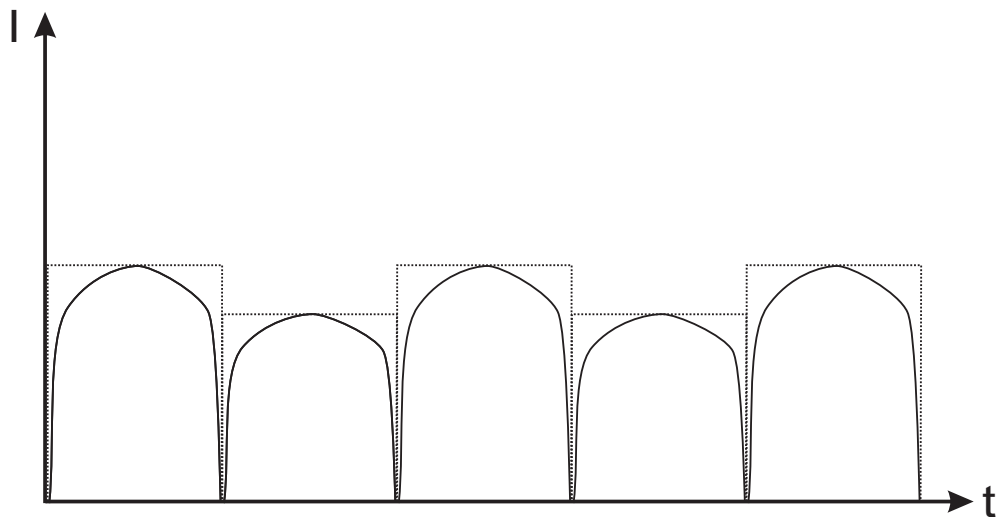


Abbildung 2.4: Zeitlicher Intensitätsverlauf hinter dem Zweifeldpolarisator. Gestrichelt der ideale, durchgezogen der reale Intensitätsverlauf.

HMFA erzeugt. Es handelt sich um einen Elektromagneten, der aus massiven Kupferscheiben zusammengesetzt ist, um sehr große Ströme zu tragen. Die HMFA liefert eine Leistung bis zu $5,4 \text{ MW}$, was einem Maximalstrom von 20 kA entspricht. Aufgrund dieser hohen Ströme wird der Magnet mit einem Durchfluss von $300 \text{ m}^3/\text{h}$ wassergekühlt. Der verwendete Magnet hat eine große Bohrung von $53,4 \text{ mm}$ in der bei maximalem Strom eine Flussdichte von $16,2 \text{ T}$ entsteht.

In dem Magneten steckt der Durchfluss-Kryostat mit Probe. Um auf Fenster, die magneto-optische Effekte verursachen, zu verzichten, ist der Kryostat offen mit dem Spektrometer verbunden. Der Nachteil besteht darin, dass zum Abkühlen das gesamte Spektrometer unter Hochvakuum (10^{-6} mbar) gesetzt werden muss. Ein Kühlschild verhindert zusätzlich, dass Restgase auf der Probe ausfrieren.

Als Monochromator dient ein Leiss-Doppelmonochromator, der je nach Spektralbereich mit verschiedenen Prismen und Gittern betrieben wird. Der Detektor ist eine Si-Diode. Die Konfiguration des Spektrometers war so gewählt, dass Messungen von etwa 1 bis 5 eV möglich waren.

2.2.2 Modifikationen des Kerr-Spektrometers

Ein Messen bei tiefen Temperaturen erfordert ein Vakuum von 10^{-6} mbar , um ein Beschlagen der Probe zu verhindern. Hierzu stand ein Turbopumpenstand zur Verfügung. Aufgrund des großen Volumens des Spektrometers, daher auch „Tonne“ genannt, dauerte das Einstellen dieses Drucks jedoch etwa zwei Tage. Ein Justieren des Spektrometers von außen war nicht möglich, es musste zum Justieren das Spektrometer geöffnet und somit belüftet werden. Daher wurde die Turbomolekularpumpe durch eine wesentlich saugstärkere Öldiffusionspumpe ersetzt, die den Enddruck in wenigen Stunden erreicht. Zusätzlich wurden die abbildenden Hohlspiegel im Spektrometer über Drehdurchführungen von außen justierbar gemacht. Der Kryostat ist vom Rest des Spektrometers durch ein Ventil abtrennbar, so dass jetzt zum Probenwechsel nur noch der Kryostat belüftet werden muss und der Druck im Spektrometer erhalten bleiben kann. Somit ist nunmehr das Spektrometer innerhalb weniger Stunden messbereit und jederzeit justierbar.

Da antiferromagnetische Materialien mit stark temperaturabhängiger Suszeptibilität untersucht werden sollten, wurde eine Temperatursteuerung aufgebaut, die es ermöglicht, bestimmte Temperaturen anzufahren und konstant zu halten. Hierzu musste ein geeignetes Thermometer gefunden werden, wobei die Schwierigkeit darin besteht, dass der elektrische

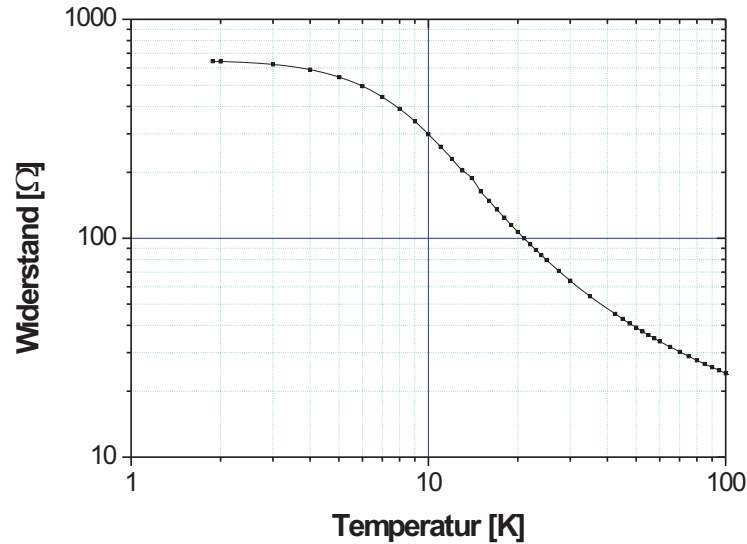


Abbildung 2.5: Kalibrierkurve des Glas-Karbon-Widerstandsthermometers „Lake Shore GCR1-1000“.

Widerstand der meisten Materialien magnetfeldabhängig ist. Ein zunächst getesteter Ge-Widerstand erwies sich als völlig ungeeignet, im Gegensatz zum Glas-Karbon-Widerstand CGR1-1000 von Lake Shore. Er wurde im hauseigenen SQUID-Magnetometer kalibriert (Abb. 2.5). Der Widerstand weist bei 5 T und 40 K weniger als 0,1 K Abweichung auf, bei 12 T weniger als 0,5 K. Die Probe befindet sich auf einen Kupferträger, in dem in einer Bohrung das Widerstandsthermometer steckt, so dass Probe und Thermometer thermischen Kontakt haben. Ebenfalls mit dem Probenträger befindet sich ein Heizwiderstand in Kontakt, der von einer PID-Regelung gesteuert wird. Zusätzlich wird über den Heliumdurchfluss die Temperatur geregelt (Abb. 2.6).

Eine weiterer experimenteller Anspruch war, die Kerr-Elliptizität in Abhängigkeit von der Polarisationsrichtung des einfallenden Lichts messen zu können. Daher mussten Veränderungen am Strahlengang vorgenommen werden. Abbildung 2.7 zeigt den Strahlengang vor und nach der Modifikation. In der alten Konfiguration steht wegen der Teilpolarisation des Monochromators vor dem Biegeschwinger ein Polarisator, der so eingestellt ist, dass die waagerechte und die senkrechte Komponente der Polarisation gleich ist. Hinter dem Bie-

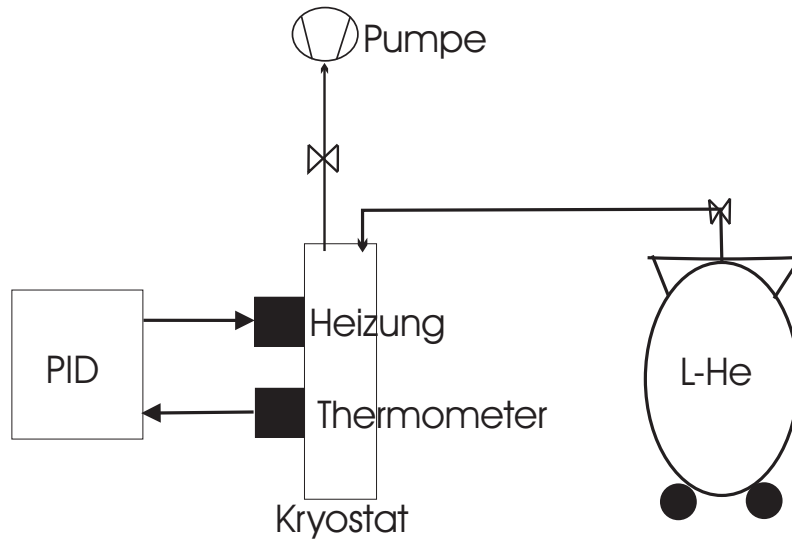


Abbildung 2.6: Prinzipskizze der Temperatursteuerung. Die Regelung erfolgt über eine Heizung und den Heliumdurchfluss, der an zwei Ventilen eingestellt werden kann.

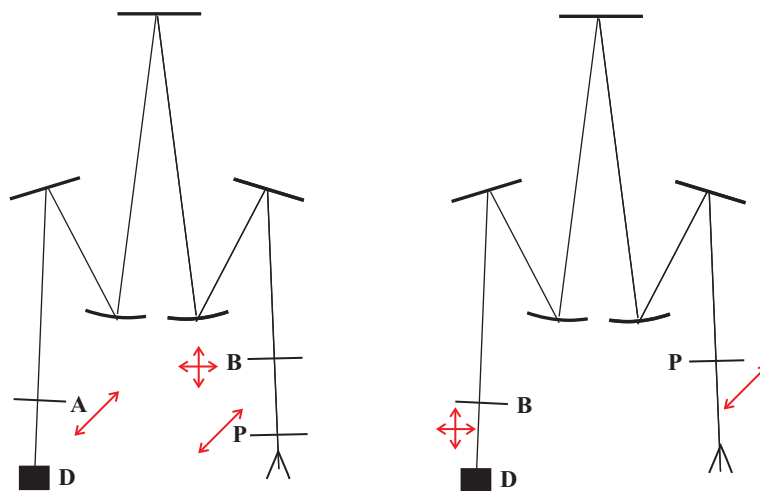


Abbildung 2.7: Links ist der alte Strahlengang zur Rotationsmessung, rechts der neue Strahlengang dargestellt.

geschwinger nach Reflektion an der Probe steht wiederum ein Polarisator, dessen Achse in der Winkelhalbierenden der Achsen der Biegeschwingerpolarisatoren liegt (Abb 2.8). Ist die Polarisationsachse nach der Reflektion nicht gedreht, ist die waagerechte Komponente I_x und die senkrechte I_y gleich groß. Wird die Polarisation aber um Θ_K gedreht, misst der Lock-In-Verstärker eine Intensitätsdifferenz $\Delta I = I_x - I_y$. Mit der von einem Multimeter gemessenen Gesamtintensität $I_0 = \sqrt{I_x^2 + I_y^2}$ lässt sich die Kerr-Drehung angeben:

$$I_x = I_0 \cos^2(\pi/4 + \Theta_K), \quad I_y = I_0 \cos^2(\pi/4 - \Theta_K) \quad (2.3)$$

und mit $\cos^2 x = \frac{1}{2}(1 + \cos 2x)$ folgt

$$\Delta I = |I_x - I_y| = \left| \frac{I_0}{2} (1 + \cos(\pi/2 + 2\Theta_K)) - \frac{I_0}{2} (1 + \cos(\pi/2 - 2\Theta_K)) \right| = |I_0 \sin(2\Theta_K)| \quad (2.4)$$

$$\Rightarrow \Theta_K = \frac{1}{2} \arcsin\left(\frac{\Delta I}{I_0}\right). \quad (2.5)$$

Für kleine Winkel ist $\arcsin x \approx x$, und man erhält die Kerr-Rotation:

$$\Theta_K \approx \frac{\Delta I}{2I_0}. \quad (2.6)$$

Im neuen Strahlengang wird der Analysator durch den Zweifeldpolarisator ersetzt. Damit hat man eine definierte lineare Polarisationsrichtung des einfallenden Strahls, und das Messverfahren ist weiterhin anwendbar. Ein weiterer Vorteil dieser Konfiguration ist es, dass man eine optische Komponente im Strahlengang weniger hat und somit Intensität gewinnt.

Um die Kerr-Elliptizität zu messen, wurde hinter den Biegeschwinger ein Soleil-Babinet-Kompensator (Abschnitt 1.2.5) in den Strahlengang gebracht. Dieser ist so eingestellt, dass seine Hauptachse in der Winkelhalbierenden zwischen den Achsen des Biegeschwingers ist und er eine Phasenverschiebung von 90° zwischen dem langsamen und dem schnellen Strahl erzeugt. Somit produziert er in Kombination mit dem Biegeschwinger abwechselnd rechts- und linkszirkular polarisiertes Licht. Dieses wird unterschiedlich stark von der Probe reflektiert, und die Kerr-Elliptizität ist dann [36]:

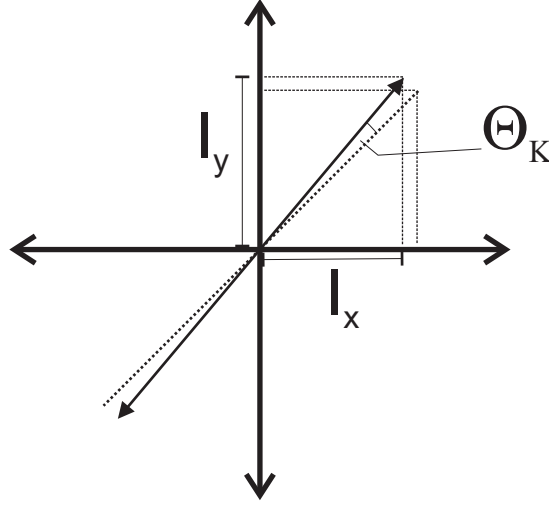


Abbildung 2.8: Das einfallende Licht ist parallel zur Winkelhalbierenden der Polarisationsachsen des Biegeschwingers polarisiert. Das reflektierte Licht ist um Θ_K gedreht, der Lock-In-Verstärker misst einen Intensitätsunterschied ΔI .

$$\eta_K = \frac{\tilde{\rho}_+ - \tilde{\rho}_-}{\tilde{\rho}_+ + \tilde{\rho}_-}. \quad (2.7)$$

Dieser Ausdruck wird durch den Bruch $(\tilde{\rho}_+ + \tilde{\rho}_-)/(\tilde{\rho}_+ + \tilde{\rho}_+)$ erweitert:

$$\eta_K = \frac{\tilde{\rho}_+^2 - \tilde{\rho}_-^2}{\tilde{\rho}_+^2 + \tilde{\rho}_-^2 + 2\tilde{\rho}_+\tilde{\rho}_-}. \quad (2.8)$$

Nun ist $\tilde{\rho}_\pm^2 = I_\pm/I_0$, $I_0 = I_+ + I_-$, $\Delta I = I_+ - I_-$ und bei kleinem magnetischen Dichroismus $I_+ \approx I_-$. Damit ergibt sich für kleine Kerr-Elliptizitäten

$$\eta_K \approx \frac{\Delta I}{2I_0}. \quad (2.9)$$

Der Analysator vor dem Detektor kann bei diesem Aufbau entfernt werden. Möchte man allerdings auch die Elliptizität nach definierter linearer Polarisationsrichtung des einfallenden Lichts messen, kann man vor die Probe den Polarisator stellen und hinter die Probe vor den Biegeschwinger den Kompensator einbauen (Abb. 2.9). Der Polarisator ist erneut so einzustellen, dass er in der Winkelhalbierenden zwischen den Polarisationsachsen des Biegeschwingers steht. Die Hauptachse des Kompensators stellt man parallel zur Polari-

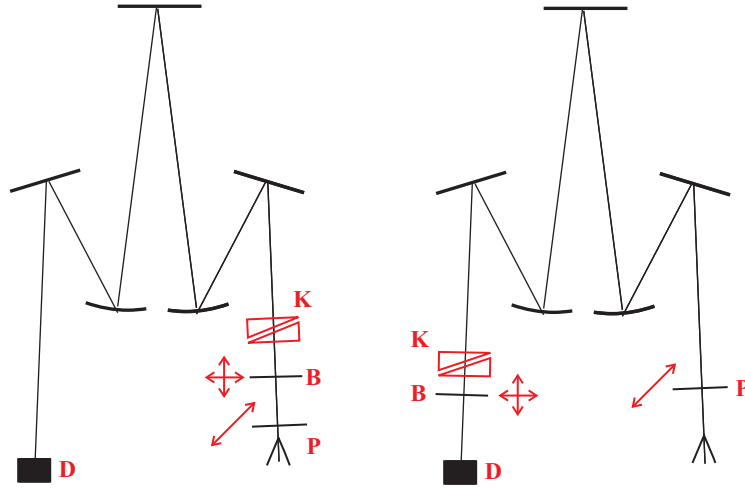


Abbildung 2.9: Links ist der alte Strahlengang zur Elliptizitätsmessung, rechts der neue Strahlengang dargestellt.

sationsachse des Polarisators ein, aber die Phase verbleibt wie in der alten Konfiguration auf $\pi/2$. Nun misst man mit $\Delta I/2I_0$ die Elliptizität. Dass dieser Aufbau funktioniert, lässt sich mit dem Jones-Formalismus zeigen. Kleine Kerr-Winkel lassen sich schreiben als:

$$\mathbf{E}_{MO} \approx \begin{pmatrix} 1 \\ \Theta_K - i\eta_K \end{pmatrix}. \quad (2.10)$$

Nach der Multiplikation mit der Matrix \hat{E}_{SB} mit $\Theta = 0$ und $\Delta = \pi/2$ ist der Polarisationszustand des Lichtes:

$$\mathbf{E}_{MO'} = \hat{E}_{SB} \mathbf{E}_{MO} \approx \begin{pmatrix} 1 \\ -\eta_K - i\Theta_K \end{pmatrix}. \quad (2.11)$$

Der Phasenschieber bewirkt also, dass das Licht nach dem Durchgang um den Winkel η_K gegenüber der Polarisationsrichtung des einfallenden Lichts gedreht ist mit der Elliptizität Θ_K . Hinter dem Kompensator steht der Biegeschwinger vor dem Detektor, so dass die Elliptizität als Rotation gemessen wird.

2.2.3 Magnetische Charakterisierung

Vor Aufnahme der magnetooptischen Spektren wurden die Proben magnetisch charakterisiert. Dieses geschah mit einem SQUID-Magnetometer MPMS-5S von Quantum Design. Das SQUID-Magnetometer misst magnetische Momente von 10^{-11} bis 10^{-3} Am^2 . Es können Felder von -5 bis 5 T angelegt werden bei Temperaturen von 1.7 bis 400 K , mit wahlweise installierbaren Ofen sogar bis 800 K .

Kapitel 3

Uranmononitrid (UN)

3.1 Das Materialsystem UN

Uranmononitrid besitzt wie die anderen Uranmononitride eine einfache *NaCl*-Struktur mit der Gitterkonstanten $a = 4,890 \text{ \AA}$ [57]. Unterhalb der Néel-Temperatur von $T_N = 53 \text{ K}$ tritt eine magnetische Ordnung in einer antiferromagnetischen Typ I - Struktur auf [58, 59, 60, 61]. In diesem Strukturtyp sind die Spins in ferromagnetischen Flächen arrangiert, die sich entlang $\langle 001 \rangle$ in der Sequenz $+-+$ abwechseln [62]. Uran hat als Element die $[Rn]5f^3 6d^1 7s^2$ -, Stickstoff die $[He]2p^3$ -Konfiguration. Wenn man zunächst grob von einem ionogenen Bild ausgeht, kann man annehmen, dass das $6d$ -Elektron und die $7s$ -Elektronen die $2p$ -Schale des Stickstoffs absättigen und das Uran in einer $5f^3$ bzw. in spektroskopischer Schreibweise in einer $^4I_{\frac{3}{2}}$ Konfiguration verbleibt. Nimmt man zusätzlich an, $5f$ -Elektronen seien lokalisiert, würde daraus nach den Hund'schen Regeln ein Sättigungsmoment μ_S von $3,3 \mu_B$ folgen. Im Fall von zweiwertigem Uran im *UN* ergibt sich ein 3H_4 -Grundzustand und $\mu_S = 3,2 \mu_B$. Durch Messungen des magnetischen Moments sind die zwei Konfigurationen also praktisch nicht unterscheidbar. XPS und UPS-Messungen lieferten $2,2 \pm 0,5 f$ -Elektronen nahe am Fermi-Niveau [63]. Das Experiment liefert in der Tat jedoch ein Sättigungsmoment von nur $\mu_S = 0,75 \mu_B$ [58]. Eine Ursache für das kleine Moment können Kristallfeldaufspaltungen sein, die jedoch bei Photoemissionsmessungen nicht beobachtet wurden. Eine andere Erklärung kann ein eher itinerantes Verhalten der $5f$ -Zustände sein. Diese Frage nach der Lokalisierung wird in der Literatur widersprüchlich beantwortet.

Tabelle 3.1: Abstände der Uranatome d_{U-U} und Sättigungsmomente μ_S , nach [24].

	<i>UN</i>	<i>UP</i>	<i>UAs</i>	<i>USb</i>
d_{U-U} [Å]	3,46	3,95	4,08	4,38
$\mu_S[\mu_B]$	0,75	2,0	2,24	2,82

Die Annahme itineranter $5f$ -Zustände wird durch die Kenntnis des Verhaltens der schwereren Uranmonopniktide nahegelegt. Im schweren *USb* hat das Uran ein Moment $\mu_S = 2,82$ [64], was sehr viel näher am Wert für das freie Ion liegt. Der kleinste Abstand zwischen den Uranatomen im Antimonid beträgt $d_{U-U} = 4,38$ Å, dadurch findet keine starke Überlappung der $5f$ -Orbitale der einzelnen *U*-Atome statt. Mit leichter werdenden Pniktid wird die Überlappung stärker, die Lokalisierung der f -Elektronen nimmt ab, was sich im kleiner werdenden magnetischen Moment äußert. Das ist in Tabelle 3.1 festgehalten. Der Abstand d_{U-U} beträgt im *UN* 3,46 Å, was schon sehr nahe am Hill-Limit (Abschnitt 1.3.4) liegt. Das lässt itinerante $5f$ -Zustände erwarten, was in Photoemissionsmessungen bestätigt wird [65]. Photoelektronenspektroskopie an *UN*-Filmen zeigte eine hohe $5f$ -Zustandsdichte am Fermi-Niveau, allerdings auch keine lokalisierten $5f$ -Elektronen [66]. Dazu im teilweisen Widerspruch steht die Arbeit von Ito et al. [67]. Dort wurden zwei nichtdispersive Bänder nahe der Fermi-Energie E_F gefunden, die dem $5f^2$ -final-state Multiplet zugeordnet werden, was eher für lokalisierte $5f$ -Zustände spricht. In den letzten Jahren kam daher das alternative Szenario eines dualen Charakters der $5f$ -Zustände auf, erstmals beobachtet in verdünnten *US* [20]. Hierbei gibt es sowohl itinerante $5f$ -Level als auch lokalisierte [20, 21, 22, 23]. Beim *UN* scheint einer dieser $5f$ -Level näher an E_F zu sein und so stärker mit $6d(U)$ zu hybridisieren. Dadurch wird der größte $5f$ -Anteil zur Elektronen-Zustandsdichte verursacht, was sich in einem großen Beitrag zur spezifischen Wärme widerspiegelt ($\gamma(0) = 50 \text{ mJ/K}^2\text{mol}$) [68].

Wie man sieht, sind mit der elektronischen Struktur von *UN* einige interessante Fragestellungen verbunden. Zur Untersuchung der Bandstruktur sind neben der Photoelektronenspektroskopie, die nur Informationen über besetzte Zustände liefert, besonders optische und magnetooptische Messungen, die auch die unbesetzten Zustände berücksichtigen, geeignet. Die meisten Uranmonopniktide wurden optisch und magnetooptisch untersucht [5, 24, 69]. *UN* wurde allerdings ausgelassen, es existieren lediglich optische Untersuchun-

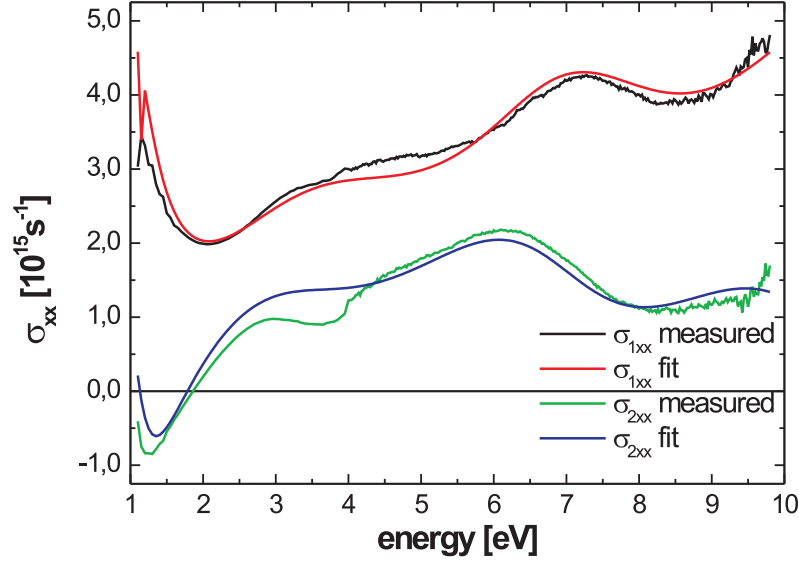


Abbildung 3.1: Diagonalelemente der optischen Leitfähigkeit von einkristallinem *UN* bei Raumtemperatur, gemessen durch Ellipsometrie. Auch dargestellt ist der Fit eines Drude-Lorentz-Modells.

gen an polykristallinem *UN* [70]. In dieser Arbeit wird einkristallines *UN* optisch von 1 bis 32 *eV* und magnetooptisch von 1 bis 5 *eV* untersucht, um die elektronische Struktur festzustellen. Zur elektronischen Struktur existieren Bandstrukturechnungen, die zum Vergleich herangezogen werden [71, 72].

3.2 Messungen und Diskussion

3.2.1 Optische Eigenschaften

Es wurde mit Hilfe von Ellipsometrie die optische Leitfähigkeit von poliertem, einkristallinem *UN* bei Raumtemperatur bestimmt. Im Energiebereich von 1 bis 10 *eV* ist diese in Abbildung 3.1 dargestellt. Wie in Abschnitt 2.1.1 beschrieben, geschah dieses oberhalb von etwa 4,5 *eV* am VUV-Ellipsometer am BESSY II in Berlin.

Betrachtet man in Abb. 3.1 den Realteil σ_{1xx} , d.h. den absorptiven Teil, fallen mehrere Strukturen auf. Man beobachtet einen Anstieg von σ_{1xx} zu niedrigen Photonenenergien bei 1 eV, eine breite Schulter um 4 eV, einen Peak bei ca. 7 eV und einen weiteren Anstieg bei 10 eV, der also auf eine weitere Absorption oberhalb von 10 eV deutet. Diese beobachteten Strukturen sollen optischen Übergängen zugeordnet werden. Um dieses auch quantitativ machen zu können, wurde ein Drude-Lorentz-Modell angepasst (Gln. 1.19, 1.20). Dieses berücksichtigt einen Drude-Oszillator für die freien Elektronen des Halbmetalls UN, und vier Lorentz-Oszillatoren für die beschriebenen Absorptionen. Es ist auch möglich, ein solches Modell an eine Reflektionsmessung anzufitten, was aber aufgrund des oben beschriebenen Informationsverlustes weitaus unsicherer ist. Da hier aber die komplexe optische Leitfähigkeit gemessen wurde, wird auch das Modell sowohl an den Realteil als auch den Imaginärteil gleichzeitig angepasst und somit die Verlässlichkeit des Fits erheblich erhöht. Trotzdem hat man eine große Anzahl von Parametern und es empfiehlt sich, Annahmen zu machen. Interessant sind hier die Übergangsenergien $\hbar\omega_j$, -stärken f_j und -dämpfungen γ_j . Angenommen dagegen wird eine Plasmafrequenz von $\hbar\omega_P = 6,87$ eV. Dieser Wert ergibt sich wenn man vereinfacht von einem Leitungselektron pro Uranatom ausgeht - die anderen werden als lokalisiert betrachtet. Es befinden sich 4 Uranatome in der Einheitszelle, womit sich eine Elektronenkonzentration von $N = 4/(4,89\text{\AA})^3$ ergibt. Für die effektive Masse m^* wird ebenfalls vereinfacht die Masse des freien Elektrons verwendet. Nach Gl. 1.18 berechnet sich aus N und m^* die sogenannte nackte Plasmafrequenz zu $\hbar\omega_P = 6,87$ eV.

Das Ergebniss des Fits ist ebenfalls in Abb. 3.1 und in Tabelle 3.2 dargestellt. Auch wird in dieser Tabelle schon auf die Identifizierung der Anregungsenergien $\hbar\omega_j$ vorgegriffen, die Diskussion folgt in Abschnitt 3.2.4. Wie man in der Abb. 3.1 sieht, passt sich die Modellfunktion gut der Messung an. Anhand der Fitparameter lässt sich das quantitativ nachvollziehen: die Summe der Oszillatorstärken f_j sollte die Anzahl der an Übergängen beteiligten Elektronen sein. In diesem Fall sind es neun, drei f -Elektronen von Uran und sechs p -Elektronen vom Stickstoff. Das angepasste Modell liefert $\sum f_j = 7,60$, was nah an 9 ist. Der Grund für die Abweichung ist, dass bis 10 eV noch nicht alle optischen Übergänge erfasst wurden. Das zeigt auch der Wert $\varepsilon_{opt} = 1,5$ an. Er sollte eins sein, wenn keine optischen Übergänge bei hohen Energien mehr folgten.

Das Erwarten weiterer Übergänge und das explizite Vorraussagen einer Absorption etwas über 10 eV - das Modell liefert 11,1 eV - machen es erforderlich, die Messung der

Tabelle 3.2: Resultate der Anpassung des Drude-Lorentz-Modell an die optische Leitfähigkeit von UN (vgl. Abb 3.1). Aus [73].

	Drude	j = 1	j = 2	j = 3	j = 4
$\hbar\omega_j[eV]$	0	1,0	3,79	7,12	11,1
f_j	0,43	0,57	1,57	1,59	3,44
$\hbar\gamma_j[eV]$	10,1	0,75	4,50	3,64	4,78
Übergang	-	$f \rightarrow d$	$pd \rightarrow f$	$p \rightarrow d_{t_{2g}}$	$p \rightarrow d_{e_g}$
$\varepsilon_0 = 1,50 \quad \hbar\omega_P = 6,87 \text{ eV} \quad \sum_j f_j = 7,60$					

optischen Leitfähigkeit oberhalb von 10 eV fortzusetzen. Abb. 3.3 (S. 63) zeigt den absorptiven Teil der optischen Leitfähigkeit von 1 bis 32 eV. Die Messwerte von 1 bis 10 eV in dieser Graphik sind dieselben, die auch in Abb. 3.1 zu sehen sind. Im Bereich 10 bis 15 eV war es aufgrund zu geringer Intensität vom Monochromator am BESSY II leider nicht möglich, zuverlässige Ergebnisse zu bekommen, im Gegensatz zum Bereich 15 bis 32 eV. In Abb. 3.3 ist zwischen 10 und 15 eV ein vermuteter Verlauf eingetragen. Der fehlende Anschluss der Messung bei hohen Energien an den niederenergetischen Bereich macht eine besondere Überprüfung der Messdaten von 15 bis 32 eV erforderlich. Dieses kann durch Betrachtung der ellipsometrischen Winkel in Abb. 3.2 geschehen. Diese zeigen Kramers-Kronig-Konformität, was für eine korrekte Messung spricht. Eine besonders elegante Überprüfung wäre eine Rekonstruktion der fehlenden Daten durch „Raten“ des Verlaufs, anschließender Kramers-Kronig-Transformation des Gesamtspektrums und Vergleichen des berechneten Spektrums mit dem gemessenen. Der „geratene“ Verlauf muss dazu aber sehr genau mit dem realen, unbekannten übereinstimmen. Die bisherigen Versuche haben daher noch zu keinem zufriedenstellenden Ergebnis geführt. Somit bleibt der genaue Nachweis der Anregungsenergie der oberhalb von 10 eV befindlichen Absorption noch offen. Jedoch zeigt sich im Spektrum zwischen 20 und 24 eV eine sehr breite Struktur. In Abb. 3.3 wurde bereits eine Zuordnung zu einem elektronischen Übergang vollzogen, die Begründung folgt in Abschnitt 3.2.4, wenn die Ergebnisse der magnetooptischen Untersuchungen gezeigt sind. In der Literatur [70] existieren Messungen von σ_{1xx} an polykristallinem UN (Abb. 3.4, S. 63). Der Vergleich der eigenen Messung am einkristallinen mit der Literaturmessung am polykristallinen Material zeigt, dass der Betrag von σ_{1xx} oberhalb von 15 eV beim Einkristall kleiner ist, und dass beim Einkristall die Struk-

tur bei ca. 7 eV als scharfer Peak zu erkennen ist, während sie beim weniger perfekten polykristallinen UN nur als Schulter sichtbar ist. In [70], wo ebenfalls zur quantitativen Auswertung der Spektren die freie Elektronenmasse angenommen wird, ist angegeben, dass bis 11 eV effektiv 4,4 Elektronen zu den optischen Anregungen beitragen, also weniger als der hier bestimmte Wert von 7,6. Die intrinsischen elektronischen Eigenschaften scheinen sich also in den optischen Messungen an einkristallinem UN besser widerzuspiegeln als in denen an polykristallinem UN.

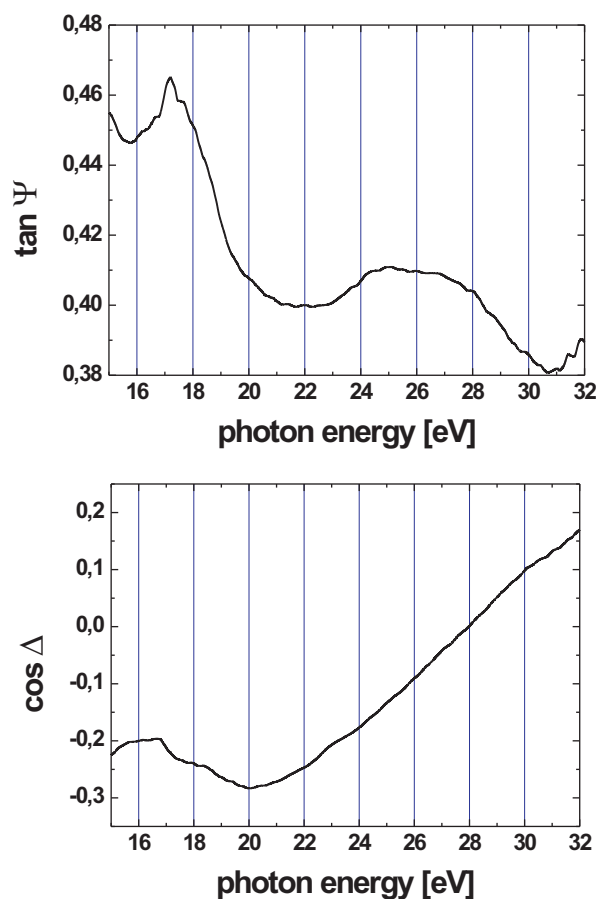


Abbildung 3.2: Ellipsometrische Winkel der in Abb. 3.3 gezeigten Messung bei hohen Energien.

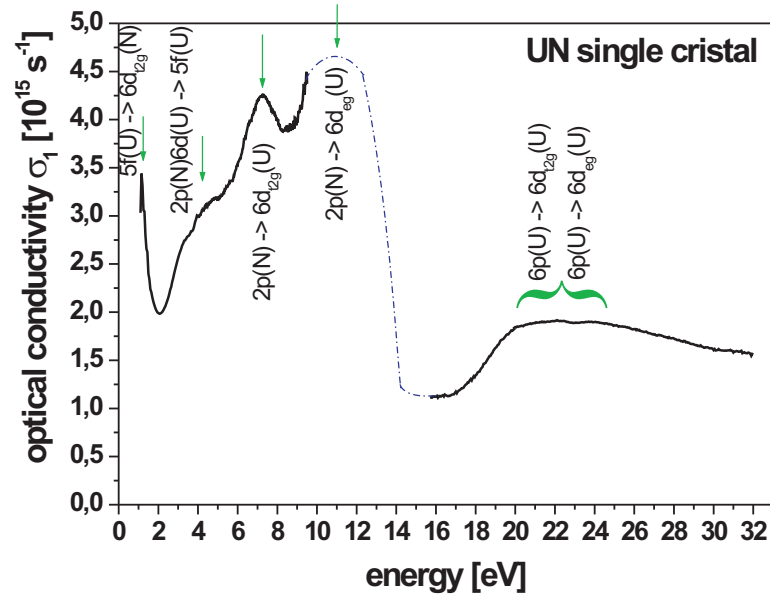


Abbildung 3.3: Realteil von $\tilde{\sigma}_{xx}$ von 1 bis 32 eV. Die blaue Linie von 10 bis 15 eV ist der vermutete Verlauf der optischen Leitfähigkeit.

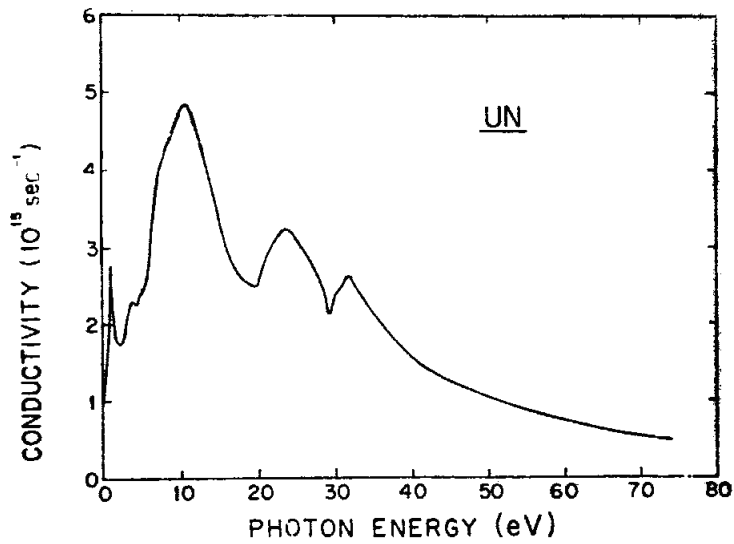


Abbildung 3.4: Realteil der optischen Leitfähigkeit σ_{1xx} von polykristallinem UN, aus [70].

3.2.2 Magnetische Charakterisierung

Vor der angesprochenen magnetooptischen Untersuchung ist eine magnetische Charakterisierung unerlässlich. Abb. 3.5 zeigt eine temperaturabhängige Messung des magnetischen Moments eines UN-Einkristalls. Das Maximum des magnetischen Momentes liegt etwas

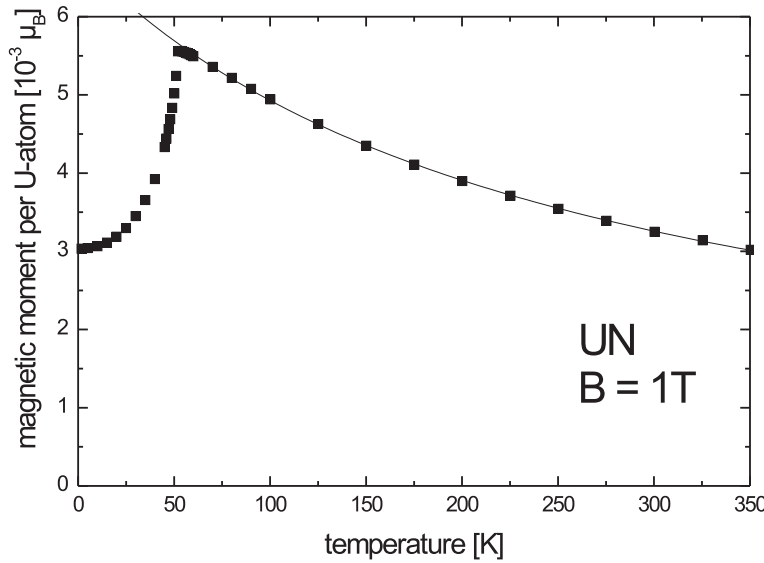


Abbildung 3.5: Magnetisches Moment von einem UN-Einkristall in Einheiten von $\mu_B/\text{U-Atom}$ über der Temperatur. Das Magnetfeld von 1 T ist parallel zur [100]-Richtung angelegt. Die durchgezogene Linie stellt die Anpassung eines Curie-Weiss-Gesetzes dar.

über 50 K, was mit der Néel-Temperatur $T_N = 53 \text{ K}$ aus der Literatur übereinstimmt [58, 74, 75, 59, 60, 61]. Den Messwerten oberhalb T_N wurde ein modifiziertes Curie-Weiss-Gesetz gemäß Gl. 1.80 angepasst. Der Fit ergibt einen temperaturunabhängigen Anteil von $m_0 = 3,21 \cdot 10^{-4} \mu_B$, eine paramagnetische Curie-Temperatur von $\theta_P = -251 \text{ K}$ und aus der Curie-Konstante lässt sich ein effektives Moment von $\mu_{eff} = 2,69 \mu_B$ ableiten. Die Literatur liefert unterschiedliche Werte für θ_P und μ_{eff} : in [75, 59] wird von $\mu_{eff} = 2,93 \mu_B$ bei $\theta_P = -250 \text{ K}$ berichtet, Raphael und de Novion fanden $\mu_{eff} = 2,80 \mu_B$ und $\theta_P = -270 \text{ K}$ [74]. In älteren Untersuchungen wurde $\mu_{eff} = 3,1 \mu_B$ und $\theta_P = -325 \text{ K}$ ermittelt (vgl. [76]). Die zitierten Werte wurden allerdings an polykristallinen Proben bestimmt. Die in dieser Arbeit ermittelten Werte für einkristallines UN sind in Übereinstimmung mit

den Studien von du Plessis und van Doorn, die ebenfalls Einkristalle untersuchten und $\mu_{eff} = 2,66 \mu_B$ und $\theta_P = -247 K$ angaben [60]. Somit ist das gemessene effektive Moment ein Indiz für die kristalline Qualität der Probe.

Die wesentlichsten Messungen des magnetooptischen Kerr-Effektes, der proportional zur Magnetisierung ist, werden nahe des Maximums bei $54 K$ im paramagnetischen Regime stattfinden. Das Messen in der paramagnetischen Phase ist sicherer, weil dort die Änderung der Magnetisierung bei kleiner Temperaturänderung relativ klein ist, während die Änderung der Magnetisierung im antiferromagnetischen Bereich mit der Temperatur sehr groß ist. Desweiteren ist die Magnetisierung bzw. das magnetische Moment bei $54 K$ in Abhängigkeit vom Feld interessant. Dieses zeigt Abb. 3.6. Das verwendete SQUID-Magnetometer lässt nur Felder bis $5 T$ zu, jedoch wurden für die Kerr-Messungen Felder bis $8,2 T$ verwendet. Durch Extrapolation der Kurve in Abb. 3.6 ergeben sich $0,046 \mu_B$ pro U-Atom bei $8,2 T$.

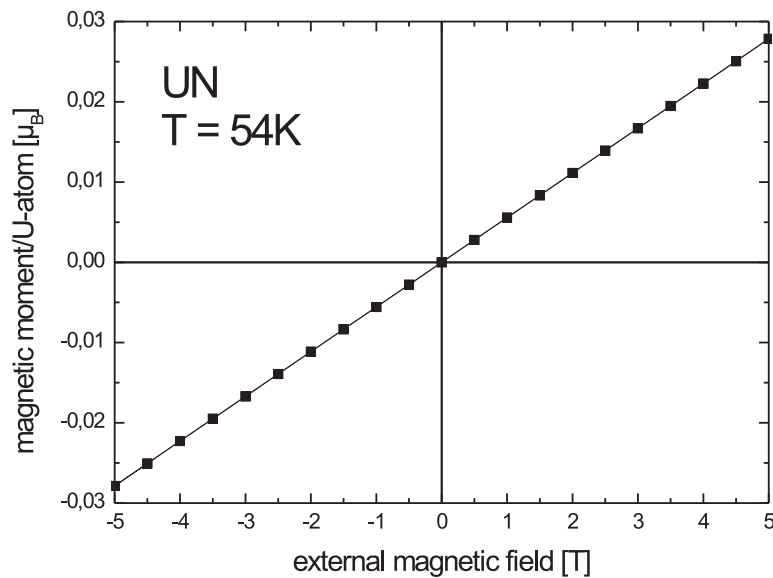


Abbildung 3.6: Magnetisches Moment von einem UN -Einkristall in Einheiten von μ_B/U -Atom über dem Feld, welches parallel zur $[100]$ -Richtung angelegt ist.

3.2.3 Magnetooptischer Kerr-Effekt

Wie im vorangegangenen Abschnitt erklärt, wurde zuerst der Kerr-Effekt bei 54 K und 8,2 T bestimmt, um möglichst große Winkel zu messen. Dieses ist in Abb. 3.7 dargestellt. Es ergeben sich Kerr-Winkel von bis zu $0,2^\circ$. Die Kramers-Kronig-Relation besagt, dass

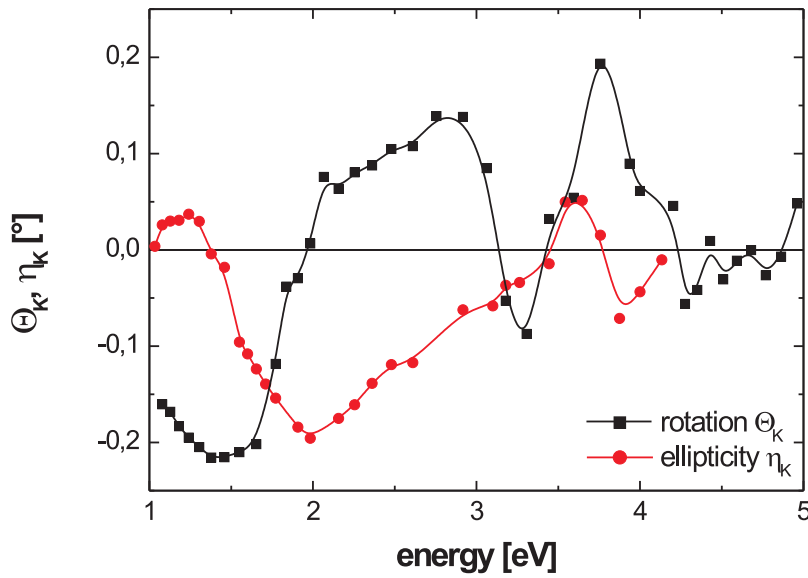


Abbildung 3.7: Kerr-Rotation und -elliptizität von einkristallinem UN bei 8,2 T und 54 K mit parallel zur [100]-Richtung angelegtem Magnetfeld.

normalerweise der eine Teil des komplexen Kerr-Effektes maximal ist, wenn der andere Null ist. Damit kann man eine Messung auf ihre Selbstkonsistenz überprüfen. In dieser Messung ist das der Fall, exakt bei 1,4 und 3,7 und in etwa bei 3,4 eV. Die Diskussion des magnetooptischen Signals sollte anhand der Nichtdiagonalelemente der optischen Leitfähigkeit $\tilde{\sigma}_{xy}$ erfolgen, die sich aus dem Diagonalelementen $\tilde{\sigma}_{xx}$ und dem komplexen Kerr-Effekt nach den Gln. 1.50 und 1.51 berechnen. Man beobachtet eine große, relativ schmale Struktur nahe 1 eV und eine vom Betrag kleinere, aber breite Struktur. Vergleicht man mit den Diagonalelementen $\tilde{\sigma}_{xx}$ in Abb. 3.1, sind die beiden Strukturen mit den Absorptionen bei 1,0 eV und 3,79 eV in $\tilde{\sigma}_{xx}$ in Zusammenhang zu bringen. Da diese Absorptionen magnetooptisch aktiv sind, muss man schließen, dass an ihnen spinpolari-

sierte Zustände beteiligt sind, d.h. $5f$ -Zustände. Sogenannte „fingerprints“, das sind eine Art von Unterstrukturen die von einer Aufspaltung der f^{n-1} -Endzuständen herrühren, beobachtet man im Kerr-Spektrum nicht. Diese würden auf lokalisierte f -Zustände deuten. In Abb. 3.9 ist neben der Rotationsmessung im paramagnetischen Bereich bei 54

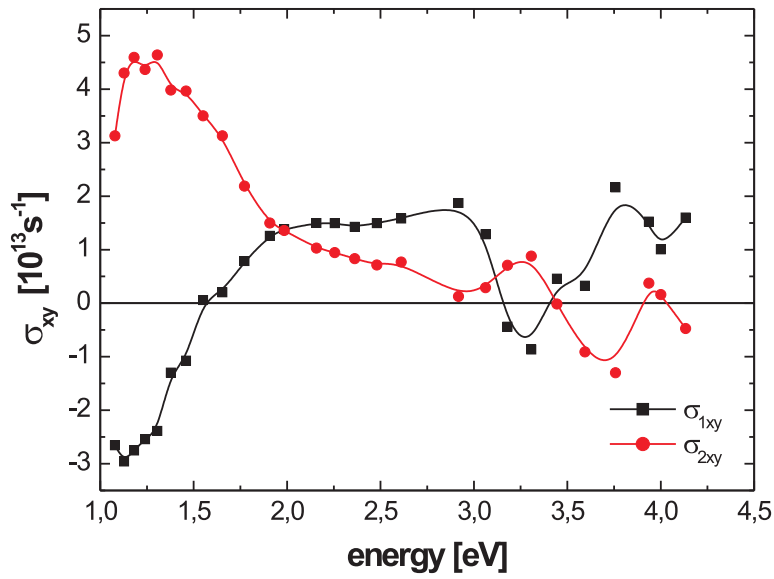


Abbildung 3.8: Nichtdiagonalelemente der optischen Leitfähigkeit von einkristallinem UN bei 8,2 T und 54 K mit parallel zur [100]-Richtung angelegtem Magnetfeld.

K auch eine Messung im antiferromagnetischen Bereich bei 40 K dargestellt. Das Entstehen neuer Strukturen, verursacht durch das Einsetzen der magnetischen Ordnung, ist nicht zu beobachten. Die Strukturen sind durch das starrere Spingitter und die kleinere Magnetisierung kleiner geworden.

3.2.4 Interpretation

Nun werden die gewonnenen Informationen aus den optischen und magnetooptischen Informationen gesammelt und bezüglich der elektronischen Struktur interpretiert. Kehrt man zum im Abschnitt 3.1 dargelegten groben, ionogenen Bild zurück, muß man anneh-

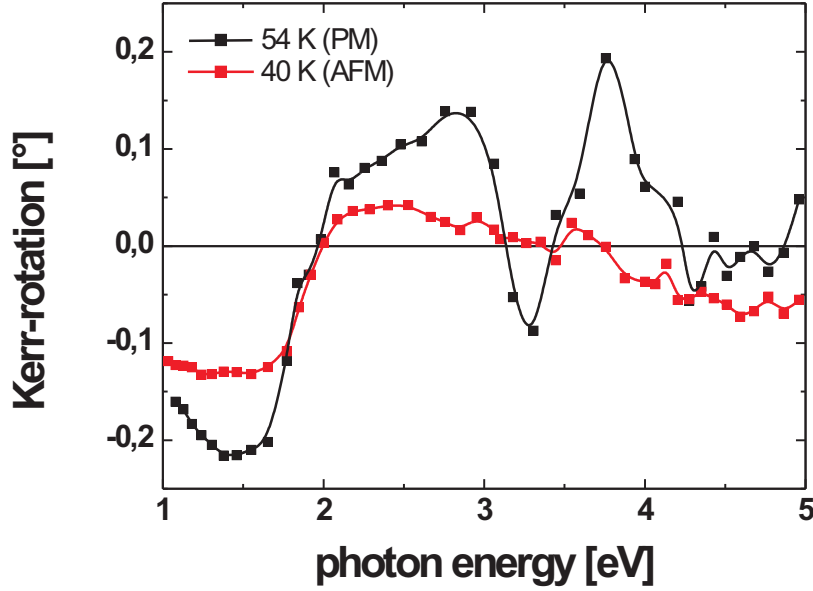


Abbildung 3.9: Kerr-Rotation von UN-Einkristallen bei 54 K (vgl. Abb.3.7) und 40 K.

men dass die $2p(N)$ -Zustände gefüllt sind und somit unterhalb der Fermi-Energie E_F liegen. Die $5f(U)$ -Zustände sind nur teilweise gefüllt und liegen somit um E_F . In diesem einfachen Modell sind die $6d(U)$ -Zustände unbesetzt und oberhalb E_F . In realistischerer Betrachtung ist aber zu erwarten, dass es $f-d$ Hybridisierungseffekte gibt, wie es auch in den Uranpniktiden beobachtet wurde [24]. Das hat zur Folge, dass es eine Anzahl besetzter $6d(U)$ -Zustände unterhalb E_F gibt und die Anzahl der $5f$ -Elektronen von 3 auf $2,2 \pm 0,5$ [63] reduziert ist. Desweiteren ist im oktaedrischen Kristallfeld von einer Aufspaltung der $6d$ in e_g - und t_{2g} -Unterbänder auszugehen.

Weil die Absorptionen bei 1,0 und 3,79 eV große Beiträge zu $\tilde{\sigma}_{xy}$ liefern, ist davon auszugehen, dass an ihnen $5f$ -Zustände beteiligt sind. So kann 1,0 eV die Anregungsenergie von besetzten $5f(U)$ -Zuständen in unbesetzte $6d_{t2g}(U)$ sein und 3,79 eV die von besetzten, hybridisierten $6d(U)$ -Zuständen in unbesetzte $5f(U)$. Konsequenterweise kommen dann bei 7,12 eV und 11,1 eV die Übergänge $2p(N) \rightarrow 6d_{t2g}(U)$ und $2p(N) \rightarrow 6d_{eg}(U)$. Diese Zuordnungen sind auch in der Tab. 3.2 und in Abb. 3.3 dargestellt. Zusätzlich ist in Abb. 3.10 eine Skizze der Bandstruktur von UN gezeichnet. Es wurde allerdings auch zwischen

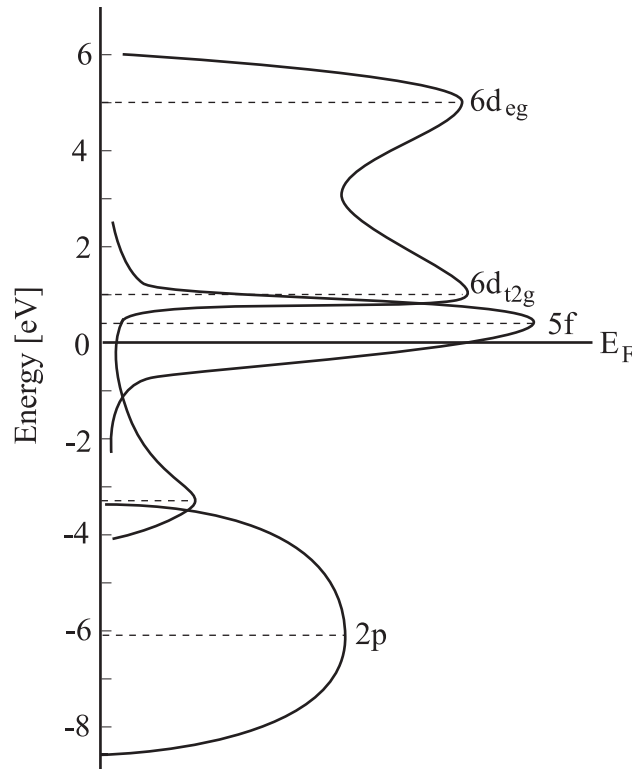


Abbildung 3.10: Skizze der Zustandsdichte von einkristallinem UN , gewonnen aus den optischen und magnetooptischen Untersuchungen. Die etwa 19 eV unter E_F liegenden $6p(U)$ -Zustände sind nicht eingezeichnet.

20 und 24 eV eine sehr breite Struktur gemessen. Diese breite Struktur kann eine Überlagerung von zwei kleineren Strukturen sein, denen man Übergänge aus tiefer im Atom liegenden Orbitalen zuordnen kann, nämlich $6p(U) \rightarrow 6d_{t2g}(U)$ und $6p(U) \rightarrow 6d_{eg}(U)$. Das heißt, dass die $6p(U)$ -Orbitale energetisch etwa 19 eV unterhalb von E_F liegen.

Es liegt nahe, die optischen Eigenschaften von UN mit denen von CeN zu vergleichen. Es ist bekannt, dass sich die optische Leitfähigkeit von CeN stark mit denen der schwereren Uranpniktide UAs und USb ähnelt [77], siehe Abb. 3.11. CeN ist eine sogenannte „intermediate valent“ Seltenen Erden Verbindung. Ce hat die Grundzustandskonfiguration $[Xe]4f^26s^2$, so dass das Ce im Nitrid ein Valenzelektron behält. Schoenes bestimmte, dass ein Anteil von 0,52 Elektronen f -Zustände besetzen, der restliche Anteil d -Zustände [77]. Der in der Abb. 3.11 mit B bezeichnete Peak in der optischen Leitfähigkeit von CeN wird bei den Uranpniktiden nicht beobachtet, denn er rührt von einem Übergang aus den be-

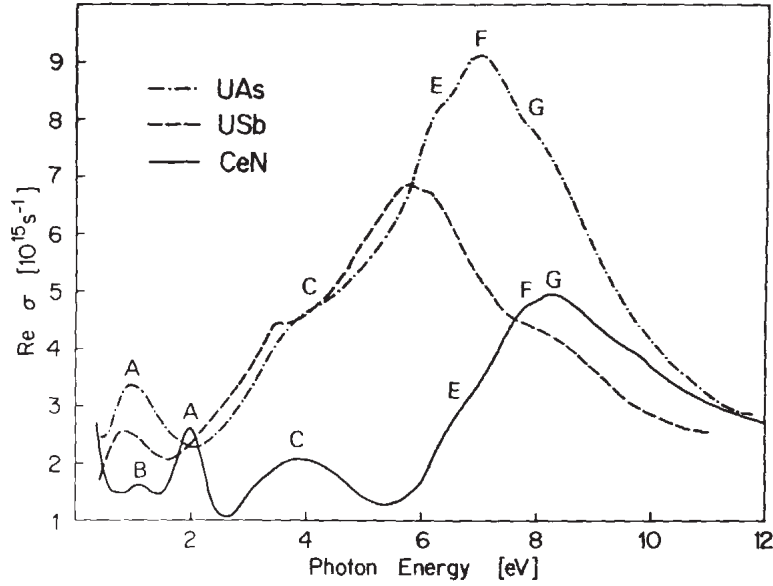


Abbildung 3.11: Realteile der optischen Leitfähigkeiten von der „intermediate valent“ Seltenen-Erden Verbindung CeN und der Uranpniktide UAs und USb . Aus [77].

sagten besetzten d -Zustände in unbesetzte f -Zustände. Der mit A markierte Peak ist der bei UN bei $1,1 \text{ eV}$ gefundene $f \rightarrow d$ -Übergang. In [78] wurde ein Drude-Lorentz-Modell der optischen Leitfähigkeit von CeN angepasst und interpretiert, die Ergebnisse sind in Tabelle 3.3 übernommen. Bandstrukturechnungen von Pickett und Klein [79] stimmen gut mit dieser Interpretation überein. Es fällt auf, dass die hier bestimmte elektronische Struktur von UN der aus der Literatur bekannten von CeN sehr ähnelt, von der „intermediate valent“ Natur des Lanthanidpniktids abgesehen. Dass bei CeN die Summe der Oszillatorstärken f_j $5,87$ beträgt und bei UN $7,60$, korrespondiert gut der Tatsache, dass im letzteren System zwei Elektronen mehr pro Formeleinheit vorhanden sind.

Es wurde also eine Kristallfeldaufspaltung von 4 eV des $6d(U)$ -Bandes gefunden. Im UAs beträgt die Kristallfeldaufspaltung dagegen 3 eV [5]. UN hat eine kleinere Gitterkonstante als UAs , deswegen ist eine größere Aufspaltung zu erwarten. Das Verhältnis der Aufspaltungen in den beiden Verbindungen beträgt $1,33$. Für d -Elektronen gilt für die Kristallfeldaufspaltung $10Dq$ im kubischen Gitter [80]

$$10Dq \propto \frac{5}{3} \frac{\langle r^4 \rangle}{R^5}. \quad (3.1)$$

Tabelle 3.3: Ergebnisse und Interpretation eines Drude-Lorentz-Modells an die optische Leitfähigkeit von CeN (Abb. 3.11), entnommen aus [78].

	Drude	j = 1	j = 2	j = 3	j = 4	j = 5
$\hbar\omega_j[eV]$	0	1,1	1,93	3,8	8,1	11,0
f_j	0,33	0,125	0,27	0,59	2,85	1,7
$\hbar\gamma_j[eV]$	0,4	0,7	0,66	1,9	3,5	5,0
Übergang	-	$d \rightarrow f$	$f \rightarrow d$	$pd \rightarrow f$	$p \rightarrow d_{t_{2g}}$	$p \rightarrow d_{e_g}$

$$\sum_j f_j = 5,87$$

Dabei ist r der Radius des d -Orbitals und R der Abstand zum Liganden. Der Abstand zum Liganden ist gleich der halben Gitterkonstante, also $(4,89 \text{ \AA}/2)$ für UN und $(5,77 \text{ \AA}/2)$ [24] für UAs . Aus [81] lässt sich ein Radius des $6d$ -Orbitals von $1,27 \text{ \AA}$ entnehmen, jedoch für die Konfiguration $(5f^3 6d^2 7s^1)$. Benutzt man diesen Wert für das Uran in UN und USb , was die Annahme impliziert, dass die $6d$ -Orbitale nicht bzw. auf die gleiche Weise in beiden Uranpniktiden verformt werden, bekommt man aus Gl. 3.1 ein Größenverhältnis der Kristallfeldaufspaltungen von 2,3, d.h. es sollte im UN eine weitaus größere Aufspaltung geben. Da aber UN keine ionogene Verbindung ist, besonders aber die $6d$ -Elektronen an der Bindung zum Stickstoff beteiligt sind und eine teilweise Hybridisierung der $6d$ mit den $2p$ bzw $4p$ erwartet wird, sollten die $6d$ -Orbitale verzerrt werden. Das Verhältnis $r(UAs)/r(UN)$ geht jedoch mit der vierten Potenz in die Abschätzung ein und verursacht so eine große Unsicherheit. Wenn man vermutet, $r(UAs)/r(UN)$ etwa so groß wie das Verhältnis der Bindungslängen zum Liganden ist, bekommt ein Verhältnis von 1,2 der Kristallfeldaufspaltungen, was schon etwas näher am beobachteten liegt.

Die $2p(N)$ -Zustände liegen energetisch etwas tiefer als bei USb und UAs [5], und tiefer als die theoretischen Berechnungen von [71, 72] voraussagen. Jedoch sprechen auch Ito et al. [67] davon, dass die p -Bänder breiter sind und tiefer liegen als in USb . Die energetische Lage von Zuständen ist auch mit ihrer räumlichen Lage verbunden. Da aber $2p(N)$ -Zustände mit $6d(U)$ -Zuständen hybridisieren und letztere vermutlich auch deswegen räumlich verzerrt werden, kann im UN ein Zusammenhang zwischen den energetisch in Bezug auf USb und UAS tief liegenden $2p(N)$ -Zuständen und der nicht aus einfachen Annahmen folgenden Größe der Kristallfeldaufspaltung bestehen. Was die $5f$ -Zustände

betrifft, weist diese Arbeit auf schmale Bänder hin. Es wurden keine Anzeichen von lokalisierten f -Zuständen gefunden, die sich in den magnetooptischen Spektren als „fingerprints“ von f^{n-1} -Endzuständen zeigen. Die $5f$ -Zustände sind stark mit den $6d(U)$ und diese mit den $2p(N)$ hybridisiert, was auch mit Resultaten aus inelastischer, magnetischer Neutronenstreuung übereinstimmt [82].

Kapitel 4

UPtGe

4.1 Das Materialsystem UPtGe

Während *UN* von seiner Kristall- und Spinstruktur her ein recht einfaches Material ist, ist *UPtGe* sehr kompliziert. So wurde die Art der Kristallstruktur über lange Zeit diskutiert. Zunächst wurde eine *CeCu₂* oder eine *TiNiSi*-Struktur vermutet [25, 26, 27]. Mittlerweile geht man von einer orthorhombischen, nichtzentrosymmetrischen *EuAuGe*-Struktur (*Imm2*, Raumgruppe 44) mit zwei verschiedenen Uranplätzen aus [28]. Die Gitterkonstanten sind $a = 4,33 \text{ \AA}$, $b = 7,19 \text{ \AA}$ und $c = 7,52 \text{ \AA}$ [83]. Die Uranatome auf den beiden verschiedenen Plätzen haben unterschiedliche Bindungslängen (vgl. Abb. 4.4) zu ihren Liganden, womit auch unterschiedliche Hybridisierungsgrade verbunden sind, aber auch zwei verschiedene magnetische Momente. Die Sättigungsmomente betragen im Durchschnitt - die Momente sind anisotrop - $m_S(U_1) = 1,22 \mu_B$ und $m_S(U_2) = 1,39 \mu_B$ [27]. Während die *Pt*- und die *Ge*-Atome entlang b „wie an einer Perlenschnur aufgereiht“ erscheinen, verläuft die *U*-Kette „Zick-Zack“-förmig entlang b (Abbn. 4.1 und 4.3). Die Positionen der Atome im *UPtGe*-Gitter wurde der Röntgenanalyse von Mannix et al. [28] entnommen und sind in der Tabelle 4.1 zusammengefasst.

Ebenso interessant ist die magnetische Struktur. Ähnlich wie Urannitrid hat *UPtGe* eine Néel-Temperatur von 50 K [85]. Jedoch liegt bei *UPtGe* eine inkommensurable, zyklodale Spinstruktur mit Ausbreitungsrichtung parallel zur a -Richtung vor [27, 28]. Die Spins liegen in der ac -Ebene. In dieser Ebene sind die Uranatome in tetragonaler Form angeordnet, wie man in der Abb. 4.3 sehen kann, was zu einer Frustration der Spins führt,

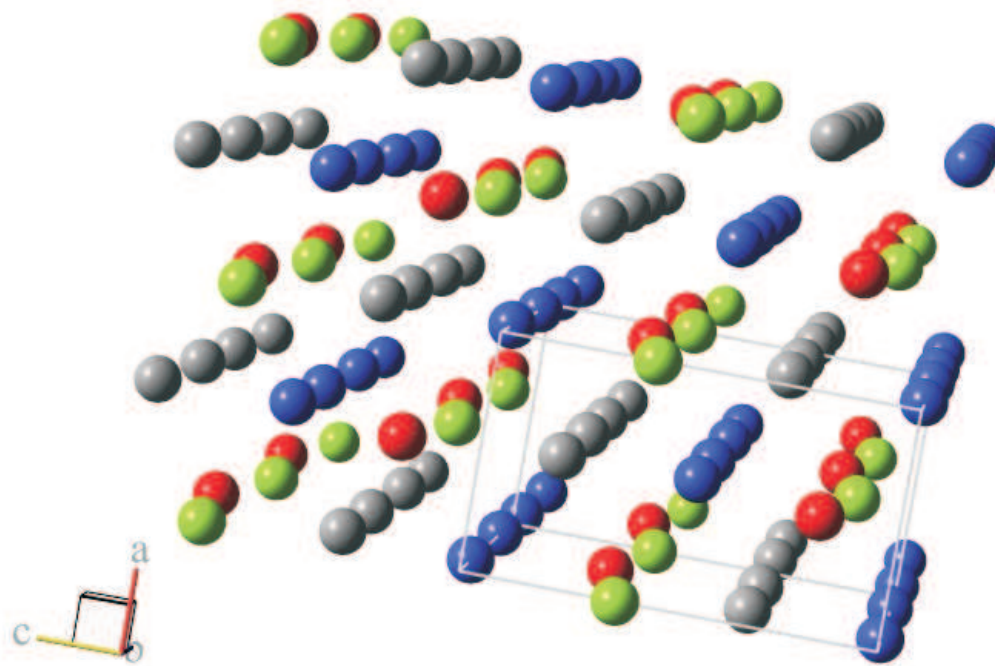


Abbildung 4.1: Kristallstruktur von $UPtGe$ nach Röntgenanalyse von [28]. Die U_1 , U_2 , Pt und Ge -Plätze sind als grüne, rote, graue und blaue Kugeln dargestellt. Diese Graphik wurde mit „Balls + Sticks“ [84] erstellt.

Tabelle 4.1: Relative Positionen der Atome in der $UPtGe$ -Einheitszelle ($a = 4,32 \text{ \AA}$, $b = 7,17 \text{ \AA}$, $c = 7,50$), nach Röntgendaten von Mannix et al. [28].

Atom	Position (x,y,z)
U_1	(0, 0, 0.625)
U_2	(0, 1/2, 0.688)
Pt	(0, 0.720, 0.328)
Ge	(0, 0.221, 0.002)

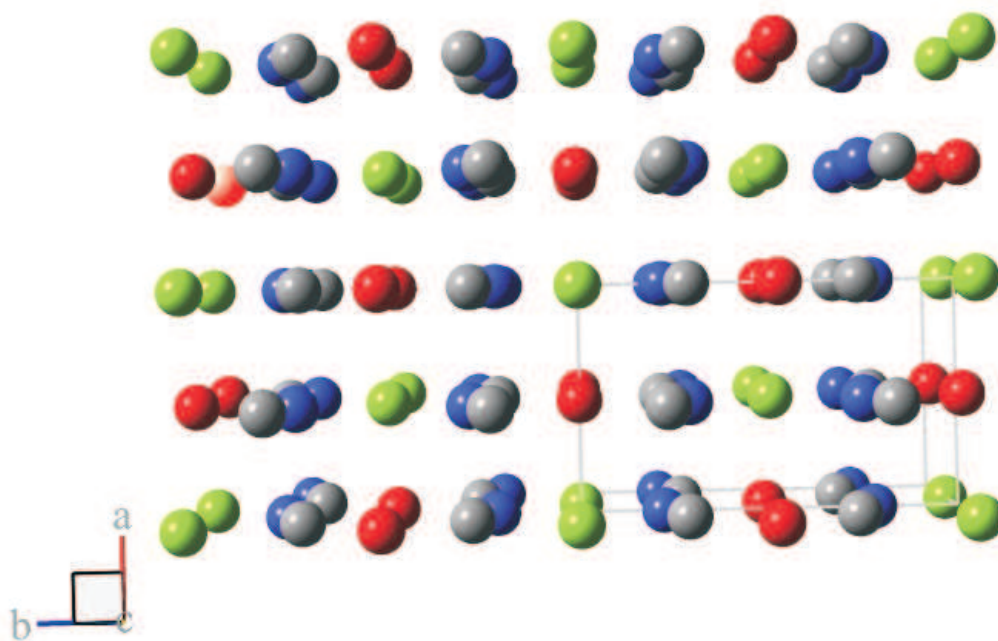


Abbildung 4.2: Kristallstruktur von $UPtGe$, Blick auf die ab -Ebene. Die $U1$, $U2$, Pt und Ge -Plätze sind als grüne, rote, graue und blaue Kugeln dargestellt. Diese Graphik wurde mit „Balls + Sticks“ [84] erstellt.

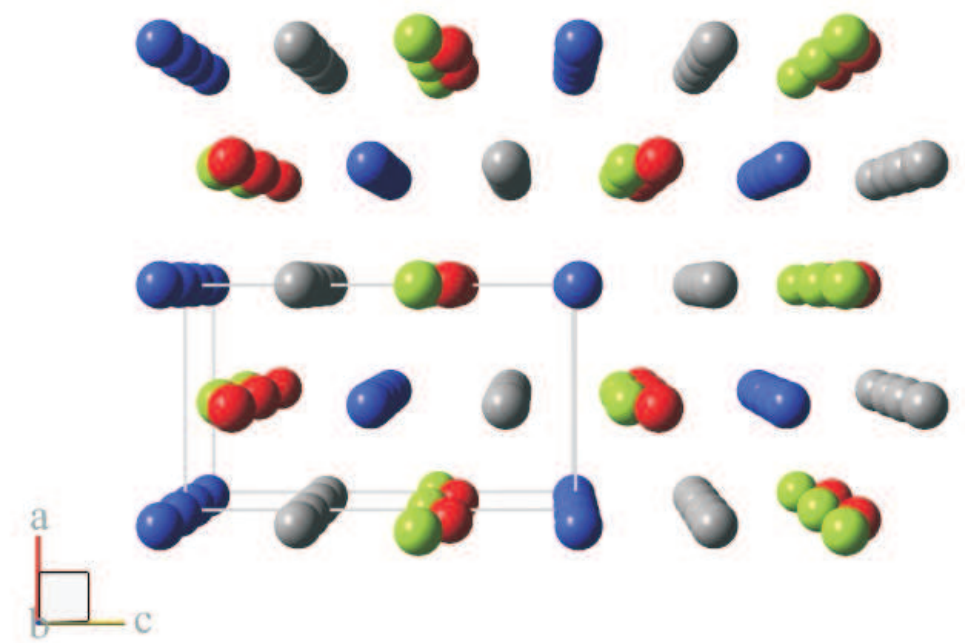


Abbildung 4.3: Kristallstruktur von $UPtGe$, Blick auf die ac -Ebene. Die $U1$, $U2$, Pt und Ge -Plätze sind als grüne, rote, graue und blaue Kugeln dargestellt. Diese Graphik wurde mit „Balls + Sticks“ [84] erstellt.

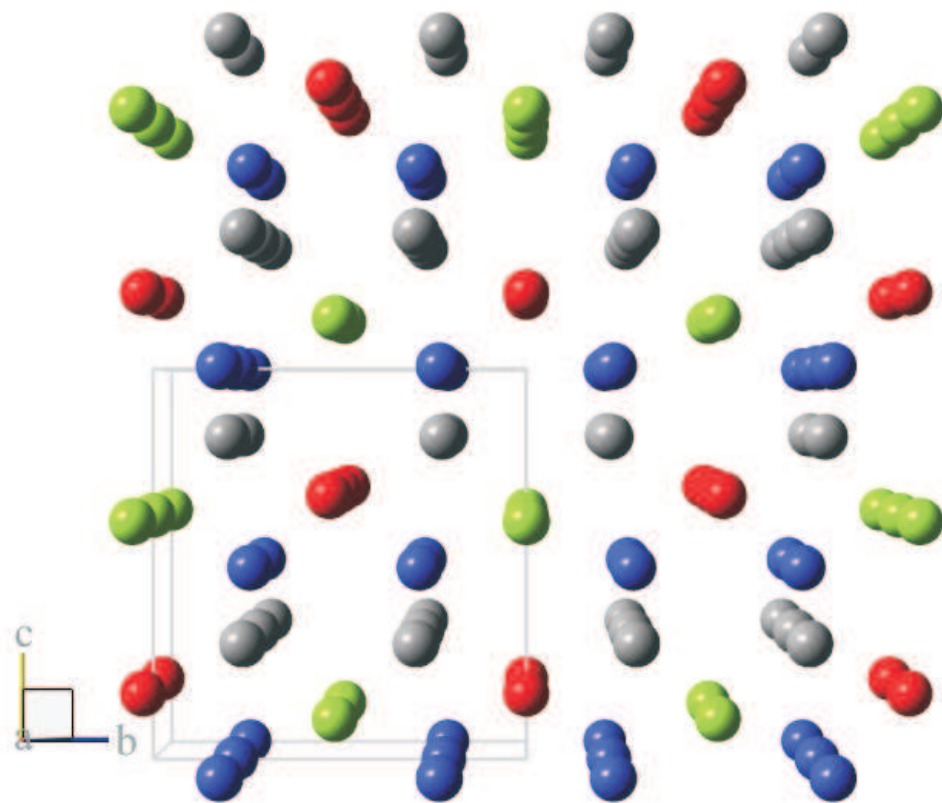


Abbildung 4.4: Kristallstruktur von $UPtGe$, Blick auf die bc -Ebene. Die $U1$, $U2$, Pt und Ge -Plätze sind als grüne, rote, graue und blaue Kugeln dargestellt. Diese Graphik wurde mit „Balls + Sticks“ [84] erstellt.

wodurch die komplexe Struktur zustande kommt. Bemerkenswert ist auch, dass bei sehr hohen Feldern über 20 T metamagnetische Übergänge beobachtet wurden [26].

Die magnetischen und elektrischen Eigenschaften von *UPtGe* sind anisotrop, wobei jeweils die Anisotropie innerhalb der *ac*-Ebene klein ist und die Anisotropie zwischen der *b*-Achse und der *ac*-Ebene groß ist (Abb. 4.5) [29]. Unterhalb von T_N tritt ein lokales Widerstandsmaximum auf. Dieses Widerstandsmaximum kann die Folge einer Neuformierung der Brillouinzone beim Einsetzen der magnetischen Ordnung und einer damit verbundenen Abnahme der Ladungsträgerzahl sein. Bei noch kleinerer Temperatur steigt der Widerstand entlang *a* und *c* Richtung 0 K an, während er parallel zu *b* abnimmt, wie man es für ein Metall erwarten würde. Die Begründung hierfür ist, dass sich in der *ac*-Ebene die zyklodale Spinstruktur ausbildet, die jedoch zum chemischen Gitter inkomensurabel ist und somit verhindert, dass die Ladungsträger in der *ac*-Ebene ein periodisches Potential spüren. Entlang der *b*-Richtung sorgt die „zick-zack“-förmige *U*-Kette für ein periodisches Potential [29]. Für den ansteigenden Verlauf des Widerstandes von Raumtemperatur bis etwa 100 K wird in der Literatur ein Kondo-Effekt verantwortlich gemacht [29]. Auch der Magneto-Widerstand und die Thermokraft sind anisotrop [29]. Was die magnetische Suszeptibilität und das effektive magnetische Moment betreffen, unterscheiden sie sich parallel zu *a* und zu *c* nur leicht. Die Suszeptibilität bei T_N beträgt für die *c*-Achse $\chi \approx 1,2 \cdot 10^{-2} \text{ emu/mol}$ und das effektive Moment $\mu_{eff} = 2,67 \mu_B$, für die *a*-Richtung jeweils etwas weniger, $\chi \approx 1,1 \cdot 10^{-2} \text{ emu/mol}$ und $\mu_{eff} = 2,66 \mu_B$. Die *b*-Achse ist dagegen die magnetisch harte Achse mit $\chi \approx 0,3 \cdot 10^{-2} \text{ emu/mol}$ und $\mu_{eff} = 2,66 \mu_B$ [29].

Aufgrund der anisotropen elektrischen und magnetischen Eigenschaften von *UPtGe* ist auch mit einer optischen Anisotropie zu rechnen. In den magnetooptischen Größen sollten sich sowohl die magnetische als auch die optische Anisotropie zeigen. Die anisotropen optischen und magnetooptischen Eigenschaften von *UPtGe*-Einkristallen wurden in Abhängigkeit von der Kristallausrichtung zum elektrischen Feld des Lichts und evtl. dem äußeren Magnetfeld bestimmt. Hieraus wurde wie in vorangegangenen Abschnitt ein Schema der elektronischen Struktur abgeleitet. Berechnungen der Bandstruktur von *UPtGe* sind in der referierten Literatur dem Wissen des Autors zufolge noch nicht vorhanden. Erste Ergebnisse von theoretischen Untersuchungen gibt es von Samsel-Czekala und Troć [30]. Die vorliegende experimentelle Bestimmung der elektronischen Struktur kann eine Bandstrukturechnung überprüfen.

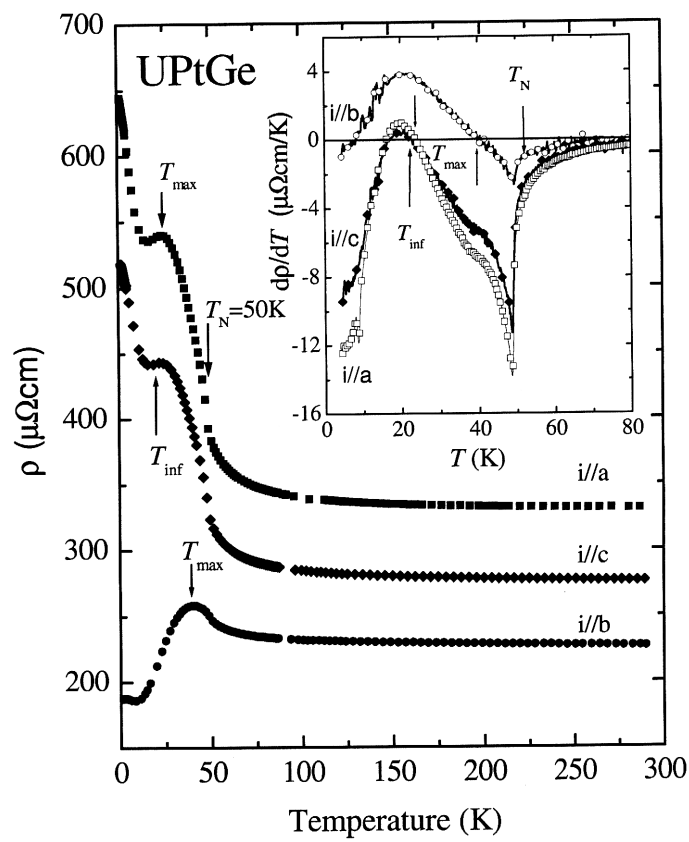


Abbildung 4.5: Der von Troć et al. bestimmte spezifische Widerstand von $UPtGe$ parallel zu den drei Kristallrichtungen. Aus [29].

4.2 Messungen und Diskussion

4.2.1 Magnetische Charakterisierung

Für diese Untersuchungen standen drei *UPtGe*-Einkristalle zur Verfügung. Sie hatten jeweils eine polierte Fläche, an der optische Messungen möglich waren. In diesen Flächen lagen jeweils zwei Kristallachsen. Die anisotropen magnetischen Eigenschaften von *UPtGe* sind aus der Literatur bekannt [29], so dass mit Hilfe von Magnetisierungsmessungen eine Identifikation der Kristallachsen und eine Kristallorientierung möglich war. Hierzu wurde die temperaturabhängige Magnetisierung jedes Einkristalls mit jeder der drei möglichen Kristallachsen-Orientierungen zum äußeren Feld von 0,1 T bestimmt. Das ist in der Abb. 4.6 dargestellt. Man sieht, dass die Magnetisierung für $\mathbf{B} \parallel c$ am größten ist und für $\mathbf{B} \parallel a$ nur etwas kleiner, während b die harte Achse ist. Für jeden Kristall wurde die Magnetisierung auf ihren höchsten Wert normiert, um einen besseren Vergleich der Ergebnisse der Kristalle mit ihren unterschiedlichen Massen zu ermöglichen. Die entsprechenden Kurven der Proben gleichen sich, was einerseits zeigt, dass diese Methode der Probenorientierung geeignet ist und andererseits, dass die Proben von guter kristalliner Qualität sind. Die kristalline Qualität wurde auch mit Hilfe einer Laue-Kamera bestätigt. Quantitativ wurde die Kristallorientierung durch das Anpassen von modifizierten Curie-Weiss-Gesetzen überprüft. In Tabelle 4.2 sind die einzelnen paramagnetischen Curie-Temperaturen θ_P gegenübergestellt. Für die Kristallachsen a und c entsprechen sie sich für die drei Kristalle jeweils sehr gut, nur für b gibt es größere Abweichungen. Dies liegt jedoch an dem sehr flachen Verlauf der Magnetisierungskurve oberhalb T_N , wodurch kleine numerische Abweichungen beim Fitten zu großen Abweichungen führen, wenn man den Schnittpunkt der $1/M(T)$ -Kurve mit der Abszisse bildet. Die Literaturwerte [29] für θ_P betragen -22,8 K für a , -350 K für b , -15,1 K für c und -24 K für polykristallines *UPtGe*.

4.2.2 Optische Eigenschaften

An jedem der *UPtGe*-Einkristalle wurden optische Messungen durchgeführt. Dabei wurde der elektrische Feldvektor \mathbf{E} des einfallenden Lichts parallel zu einer speziellen Kristallachse gelegt. Als erstes wurde die dielektrische Funktion mittels Ellipsometrie bestimmt, von 1 bis etwa 4,5 eV am hauseigenen Spektrometer, bei höheren Photonenenergien am

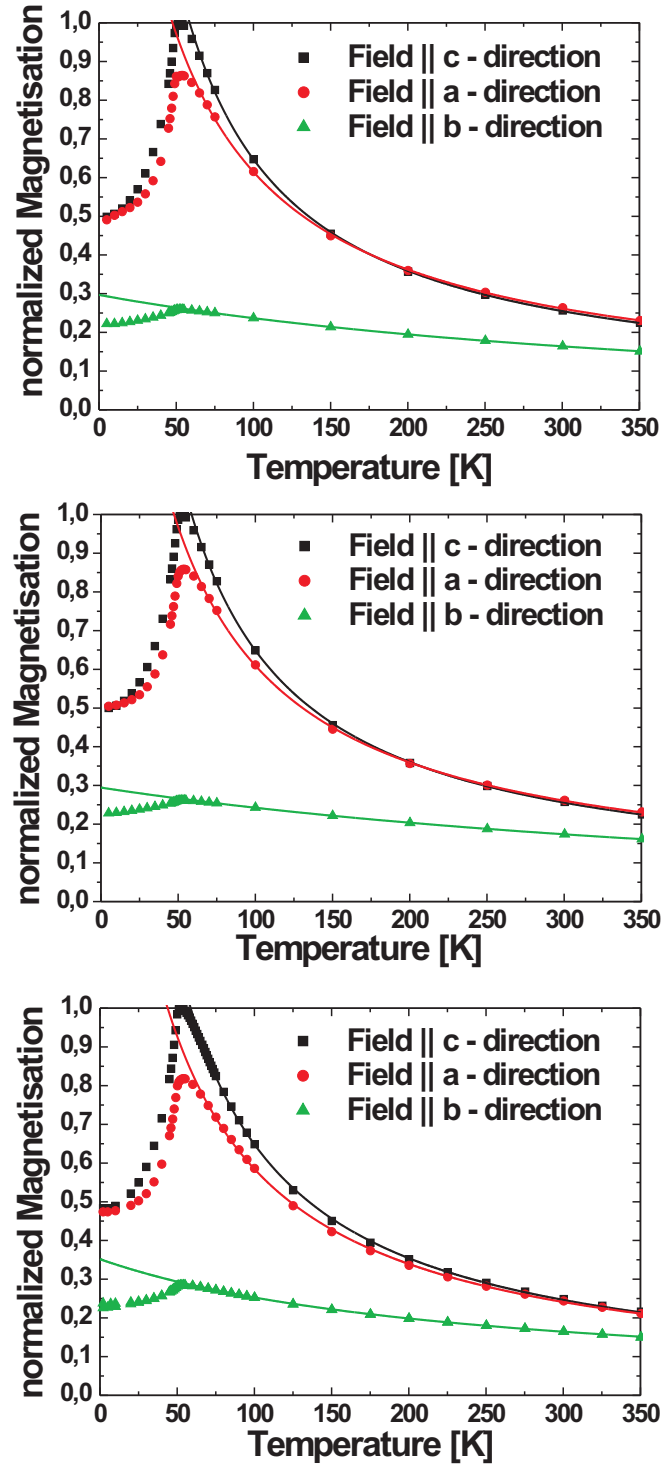


Abbildung 4.6: Normierte Magnetisierungen der Einkristalle bei $0,1\text{ T}$, oben mit der reflektierenden Oberfläche bc , in der Mitte ac , links ab . Die Linien sind angepasste modifizierte Curie-Weiss-Gesetze (siehe Gl. 1.80).

Tabelle 4.2: Paramagnetische Curie-Temperaturen θ_p in K mit dem äußeren Feld parallel zu den jeweiligen Kristallachsen.

Kristallachse	Probe (c,b)	Probe (a,c)	Probe (a,b)
a	-32,4	-30,7	-33,7
b	-460	-576	-242
c	-13,4	-13,8	-15,8

VUV-Ellipsometer am BESSY II in Berlin. In Abb. 4.7 ist die dielektrische Funktion $\tilde{\varepsilon}_{aa}$ mit Polarisation parallel zur a -Richtung dargestellt. Im Realteil ε_{1aa} beobachtet man einen Nulldurchgang mit negativer Steigung knapp unterhalb von 2 eV. Dieser Nulldurchgang weist auf eine Absorption im Infraroten unterhalb von 1 eV hin. Dieser Nulldurchgang ist auch in $\tilde{\varepsilon}_{cc}$ zu beobachten, wenn die Polarisation parallel zur c -Achse ist (Abb. 4.7). Ist jedoch der einfallende Lichtvektor parallel zur b -Achse angelegt, fehlt dieser Nulldurchgang von $\tilde{\varepsilon}_{bb}$. Dieses bedeutet, dass entweder die in $\tilde{\varepsilon}_{aa}$ und $\tilde{\varepsilon}_{cc}$ im IR vermutete Anregung in $\tilde{\varepsilon}_{bb}$ fehlt oder zu niedrigeren Energien verschoben ist. In jedem Fall stellt man in der dielektrischen Funktion ähnliche Verhältnisse wie in den magnetischen Eigenschaften und den elektrischen Eigenschaften im Gleichstromfall [29] fest: eine schwache Anisotropie zwischen a und c -Achse und eine starke zwischen b -Achse und der ac -Ebene. Der Verlauf von $\tilde{\varepsilon}_{bb}$ im Vergleich zu den Funktionen parallel a und c ist eher typisch für ein Metall. Diese Beobachtung entspricht der Tatsache, dass die magnetische Suszeptibilität für die b -Achse eine viel schwächere Temperaturabhängigkeit aufweist als für die anderen Achsen, also auch näher am Metall-typischen Pauliverhalten ist. Der Tieftemperaturverlauf des dc-Widerstandes für $i \parallel b$ ist ebenfalls „metallischer“ als für $i \parallel a$, und $i \parallel c$, denn er nimmt gegen Null Kelvin auf 190 $\mu\Omega cm$ ab, während er für a und c bis auf 520 $\mu\Omega cm$ bzw. 650 $\mu\Omega cm$ ansteigt (Abb. 4.5) [29].

Nach dieser kurzen Diskussion der optischen Eigenschaften im nahen Infrarot folgt jetzt die Suche nach Absorptionen im sichtbaren Bereich und im UV. In der dielektrischen Funktion (Abb. 4.7) sind aufgrund der metallischen Natur von *UPtGe* keine absorptiven Strukturen offensichtlich. Deswegen wird auch hier die optische Leitfähigkeit betrachtet. In Abb. 4.8 ist der Realteil σ_{1xx} dargestellt, der aus der dielektrischen Funktion berechnet wurde. Es sind bei ca. 2 eV in σ_{1aa} und σ_{1cc} und bei etwa 2,5 eV in σ_{1bb} sehr kleine Strukturi-

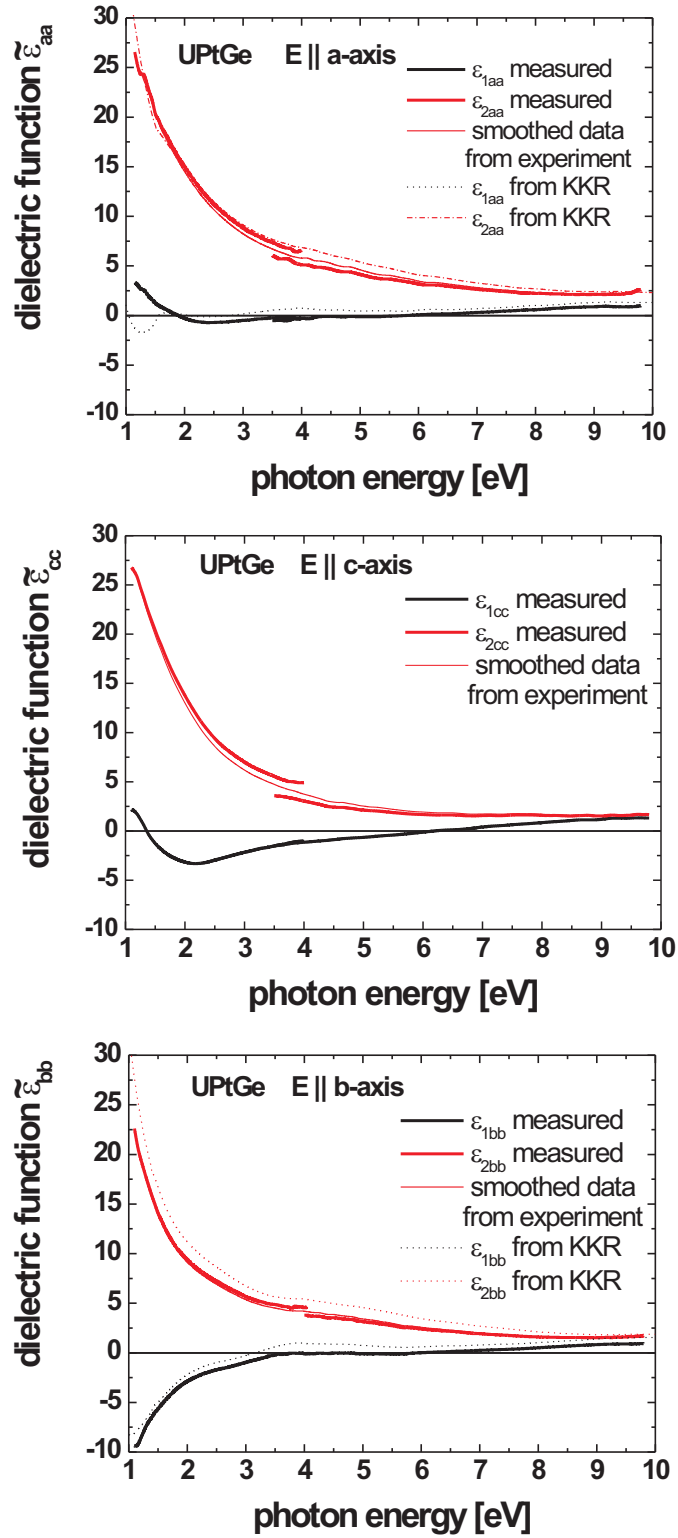


Abbildung 4.7: Dielektrische Funktion von $UPtGe$, oben mit parallel zur a -, in der Mitte mit parallel zur c - und unten mit parallel zur b -Achse angelegter Polarisation bei Raumtemperatur.

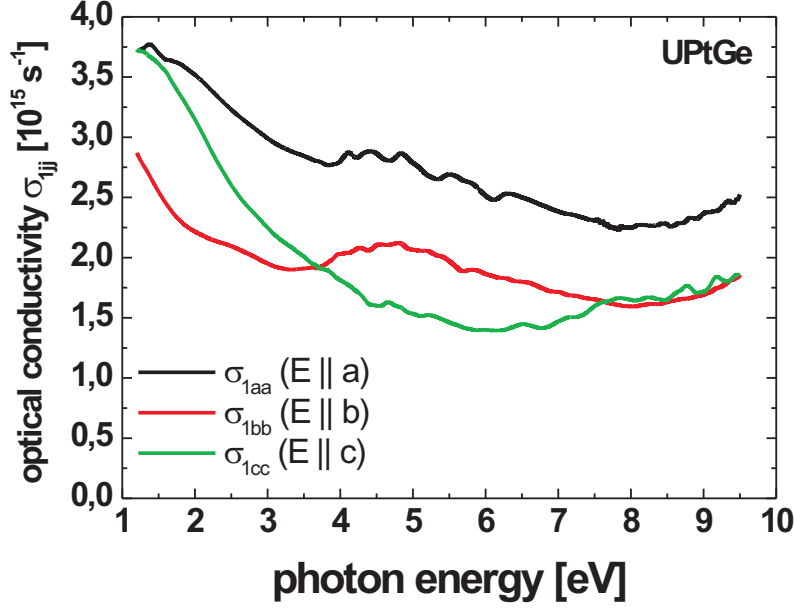


Abbildung 4.8: Absorptiver Teil der optischen Leitfähigkeit von *UPtGe* bei Raumtemperatur.

ren aufzufinden. Im ultravioletten Spektralbereich muss schließlich das bisher propagierte Bild einer schwachen *ac*-inplane Anisotropie und einer starken out-of-plane-Anisotropie zwischen *b*-Achse und *ac*-Ebene aufgegeben werden. Während in σ_{1aa} und σ_{1bb} zwischen 4 und 5 eV eine sehr breite Struktur auffällt, ist diese in σ_{1cc} interessanterweise nicht ausgeprägt. Ab ungefähr 8 eV steigt die optische Leitfähigkeit für alle Polarisationsrichtungen wieder an, was auch hier auf eine weitere Absorption im VUV oberhalb 10 eV außerhalb des Messbereichs deutet.

Es ist weiterhin interessant, auch die optischen Eigenschaften im Infraroten unterhalb von 1 eV zu kennen. Zum einen wird dort eine Absorption vermutet, zum anderen kann beobachtet werden, wie die anisotrope optische Leitfähigkeit in die aus der Literatur [29] bekannte anisotrope Gleichstrom-Leitfähigkeit übergeht. Leider bestand in diesem Spektralbereich nur die Möglichkeit, Reflektionsmessungen zu unternehmen. Dieses geschah von etwa 6 meV bis 1 eV. Um eine Kramers-Kronig-Transformation (KKT) durchführen zu können, wurde zur Energie Null hin mit dem Gesetz von Hagen-Rubens (Gl. 1.28) ex-

trapoliert. Hierzu wurden aus der Literatur [29] die dc-Leitfähigkeiten von $\sigma_{0a} = 3,0 \cdot 10^5 (\Omega m)^{-1}$ und $\sigma_{0b} = 4,4 \cdot 10^5 (\Omega m)^{-1}$ entnommen. Zur Fortführung der Kurve im kurzwelligen Bereich wurden die dielektrischen Funktionen $\tilde{\varepsilon}_{aa}$ und $\tilde{\varepsilon}_{bb}$ aus der Abb. 4.7 in die Reflektivität umgerechnet und den Infrarotdaten angehängt. Zur Energie ∞ hin wurde zur Transformation mit ω^{-4} gemäß Gl. 1.27 extrapoliert. Die Reflektivitäten R_a und R_b für $\mathbf{E} \parallel a$ und $\mathbf{E} \parallel b$ sind in Abb. 4.9 gezeigt. Die Reflektivität R_b ist bis etwa 16000 cm^{-1} bzw. 2 eV größer als R_a , was wiederum die Vorstellung eines „metallischeren“ Verhaltens entlang von b im Vergleich zur a -Richtung stützt. Bei 16000 cm^{-1} schneiden sich die Kurven. Wie beschrieben wurde nun eine Kramers-Kronig-Transformation (KKT) durchgeführt. Die berechneten Realteile der optischen Leitfähigkeiten σ_{1aa} und σ_{1bb} sind in der Abb. 4.10 dargestellt. Da die optische Leitfähigkeit im Bereich 1 bis 10 eV auch direkt mittels Ellipsometrie bestimmt wurde, kann man die berechneten Kurven mit den gemessenen in Abb. 4.8 vergleichen. Es fällt auf, dass im berechneten Spektrum die Strukturen etwas ausgeprägter erscheinen. In der Abb. 4.7 sind jeweils auch die aus der KKT erhaltenen dielektrischen Funktionen dargestellt. Die Imaginärteile entsprechen dabei den experimentell bestimmten gut, beim Realteil, zumindest in ε_{1aa} , aber sind die Abweichungen größer. Die Ursache dafür ist, dass das zu transformierende Spektrum aus mehreren Teilspektren zusammengesetzt wurde. Um an den Verbindungsstellen artefaktische Strukturen zu vermeiden, muss das Spektrum an diesen Stellen geglättet werden, wodurch es aber dort etwas verfälscht wird. Vergleicht man mit der Theoriefunktion in Abb. 1.1, sieht man, dass der absorptive Teil recht lokal ist und so nur an der Verbindungsstelle fehlerhaft sein wird. Der dispersive Teil des Spektrums, d. h. ε_{1jj} , kann durch einen Fehler jedoch komplett betragsmäßig verschoben werden. Die in ε_{2jj} entstandene Abweichung erscheint in σ_{1jj} verstärkt, da zusätzlich mit der Photonenfrequenz ω multipliziert wird. Daher ist das Spektrum in Abb. 4.10 etwas ausgeprägter als in Abb. 4.8. Die Peakpositionen bleiben aber von der Energie her unberührt, und das Überbetonen sollte im langwelligen Bereich kleiner werden, da ω kleiner wird. So können guten Gewissens die optischen Eigenschaften im Infraroten anhand des aus der KKT gewonnenen Spektrums diskutiert werden. Dabei stellt man fest, dass die beim Betrachten der Ellipsometerdaten vorausgesagte Absorption unterhalb 1 eV tatsächlich existiert. Für $\mathbf{E} \parallel a$ befindet sie sich bei etwa 7500 cm^{-1} ($0,9 \text{ eV}$) und für $\mathbf{E} \parallel b$ wie vermutet bei einer niedrigeren Energie von 5000 cm^{-1} ($0,6 \text{ eV}$). Im fernen Infrarot finden sich jedoch auch Strukturen, was für ein Metall überraschend ist. Dieses wurde allerdings auch in anderen uranhaltigen Verbindungen wie US und USe festgestellt. Dort koppelt ein am Fermi-niveau flach verlaufender indirekter elektronischer

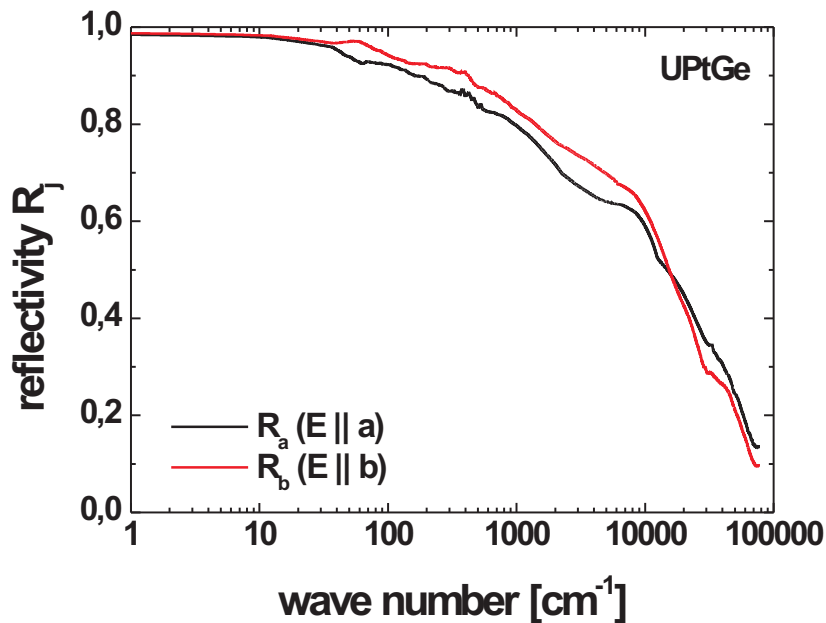


Abbildung 4.9: Reflektivität für Lichtpolarisation parallel zu a und zu b zusammengesetzt aus FT-IR-Messungen und Ellipsometer-Messungen. Unterhalb 40 cm^{-1} ist eine Extrapolation mit einem Hagen-Rubens-Gesetz angehängt.

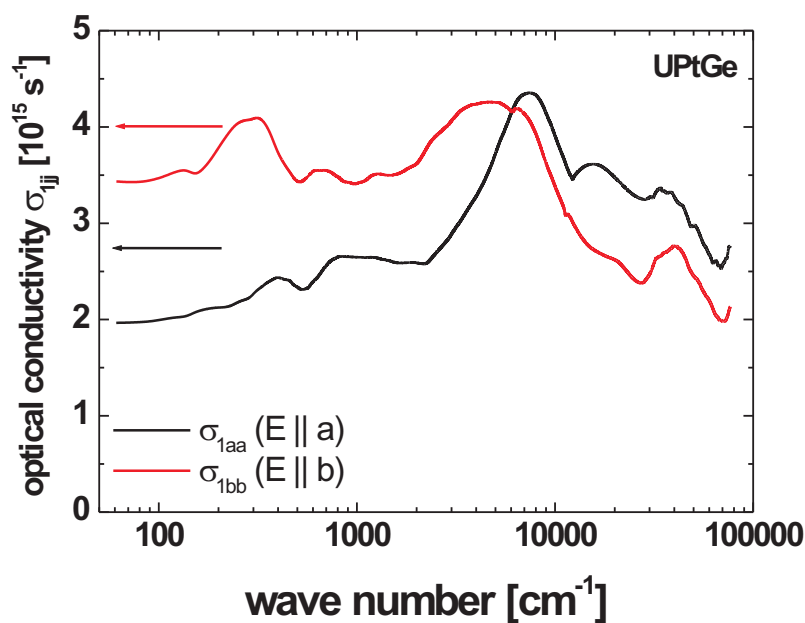


Abbildung 4.10: Das aus der Reflektivität in Abb. 4.9 berechnete σ_{1jj} . Die Pfeile bezeichnen die dc-Leitfähigkeiten σ_{0a} und σ_{0b} bei Raumtemperatur.

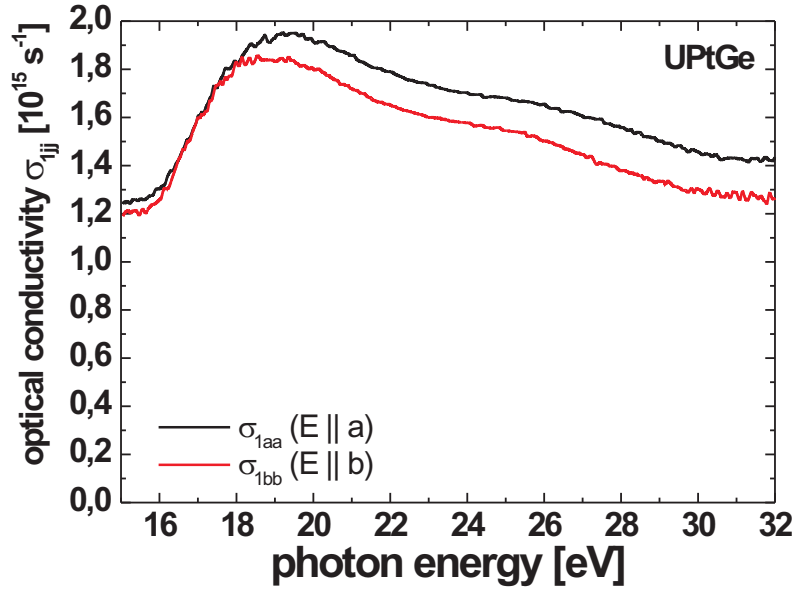


Abbildung 4.11: Realteil der optischen Leitfähigkeit von $UPtGe$ von 15 bis 32 eV.

$f \leftrightarrow d$ -Übergang mit einem Phonon, welches die Impulsbilanz ausgleicht [86]. Untersuchungen der Phononenenergien mit Neutronen sind nach dem Wissen des Autors nicht existent. In der Abb. 4.10 sind außerdem noch die Werte der Gleichstromleitfähigkeit aus [29] als Pfeile dargestellt. Diese betragen bei Raumtemperatur $\sigma_{0a} = 3,04 \cdot 10^5 (\Omega m)^{-1} = 2,74 \cdot 10^{15} s^{-1}$ für $i \parallel a$ und für $i \parallel b$ $\sigma_{0b} = 4,44 \cdot 10^5 (\Omega m)^{-1} = 4,00 \cdot 10^{15} s^{-1}$. Vom Betrag her erreicht $\sigma_{1jj}(\omega)$ die σ_{0j} noch nicht, wobei man bedenken muss, dass in Abb. 4.10 die Energieskala logarithmisch ist und so $50 cm^{-1}$ weit von Null entfernt ist. Vergleicht man allerdings das Verhältnis der beiden Gleichstromleitfähigkeiten für a und b mit dem der optischen Leitfähigkeiten bei $50 cm^{-1}$, stellt man fest, dass die Anisotropie der optischen Eigenschaften mit der elektrischen Anisotropie sehr gut korrespondiert.

Es wurde auch versucht, die Untersuchungen in den Spektralbereich oberhalb von 10 eV auszudehnen. Auch hier war es leider aus den gleichen Gründen wie bei den Messungen an UN nicht möglich, verlässliche Daten im Bereich 10 bis 15 eV zu erhalten. Im Energiebereich von 15 bis 32 eV war dies möglich, die Ergebnisse sind in Abb. 4.11 anzuschauen. In diesem Spektralbereich beobachtet man eine große Struktur bei 19 eV in σ_{1aa} und bei

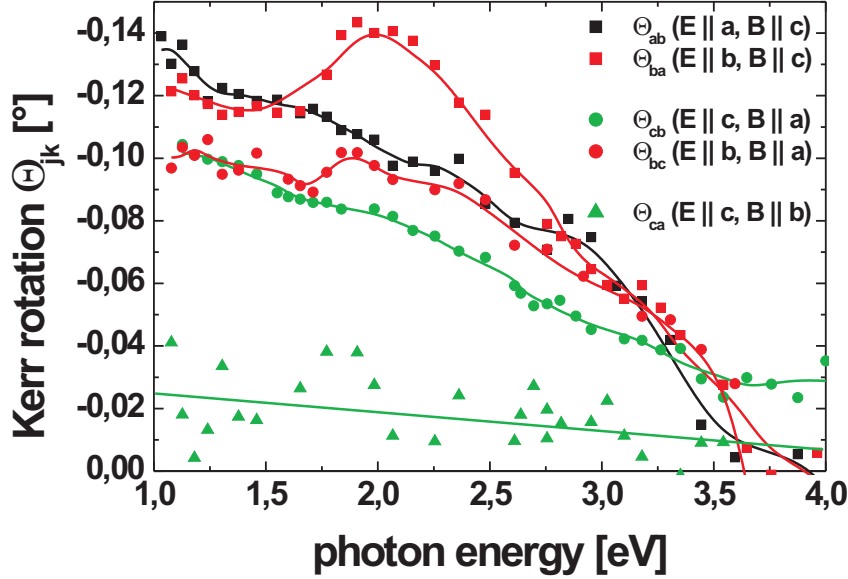


Abbildung 4.12: Kerrdrehungen Θ_{jk} von *UPtGe* in unterschiedlichen Kristallorientierungen bei 12 T und 51 K. Quadrate bedeuten, dass $\mathbf{B} \parallel c$, Punkte dass $\mathbf{B} \parallel a$ und Dreiecke, dass $\mathbf{B} \parallel b$ angelegt ist. Die roten Linien zeigen $\mathbf{E} \parallel b$, die schwarzen $\mathbf{E} \parallel a$, die grünen $\mathbf{E} \parallel c$ an.

20 eV für σ_{1bb} . Außerdem beobachtet man jeweils einen breite Schulter bei 25 eV.

4.2.3 Magnetooptische Eigenschaften

Da dieses Material sowohl magnetisch als auch optisch im Prinzip zweiachsig anisotrop ist, ergeben sich für den polaren magnetooptischen Kerreffekt insgesamt sechs verschiedene Möglichkeiten, die Kristallachsen zum elektrischen Feldvektor des Lichts und den dazu senkrechten Vektor des äußeren magnetischen Feldes auszurichten. In dieser Arbeit wurden so viele wie möglich davon erfasst.

Als erstes werden nur die Kerr-Rotationen in unterschiedlichen Kristallausrichtungen verglichen. Diese sind in Abb. 4.12 dargestellt. Bei 1 eV ist die Kerr-Drehung relativ groß,

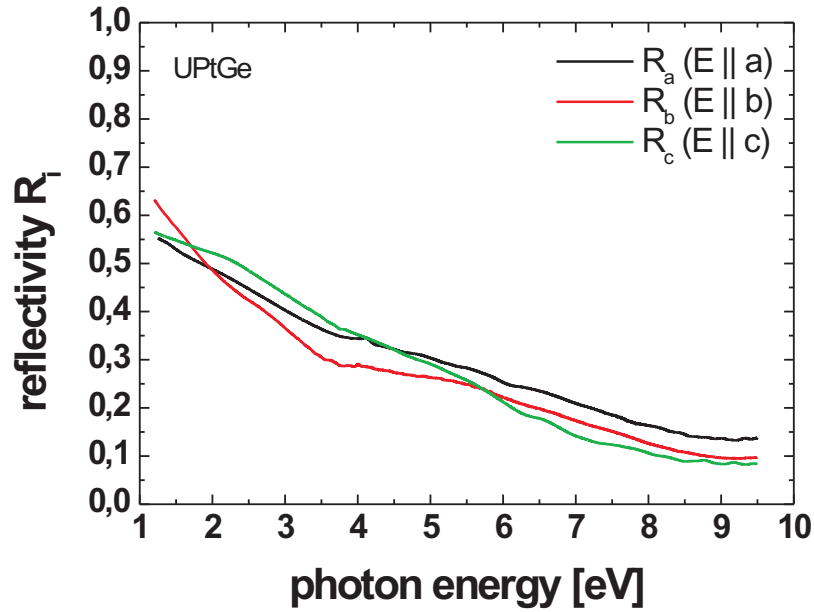


Abbildung 4.13: Die aus den Ellipsometerdaten berechnete Reflektivität für die unterschiedlichen Kristallrichtungen.

$-0,12$ bzw. $-0,14^\circ$ für Θ_{ba} bzw. Θ_{ab} ($\mathbf{B} \parallel c$), $-0,10^\circ$ für Θ_{cb} und Θ_{bc} ($\mathbf{B} \parallel a$) und ca. $0,02^\circ$ für Θ_{ca} ($\mathbf{B} \parallel b$). Das Verhältnis der Kerr-Drehungen entspricht genau den Verhältnissen der Magnetisierungen bei T_N mit den unterschiedlichen Möglichkeiten, dass Feld anzulegen (siehe Abb. 4.6). Das heißt, hier wird die magnetische Anisotropie in den magnetooptischen Eigenschaften sichtbar. Der weitere Verlauf der Kerr-Rotations-Spektren ist eine generelle Abnahme zu höheren Energien. In Θ_{ba} und Θ_{bc} , wenn also die Polarisation parallel zur b -Achse ist, gibt es ein lokales Maximum bei 2 eV . Dieses ist auf eine Absorption zurückzuführen oder/und auf einen magnetooptischen Verstärkungseffekt. In der Abb. 4.13 sind die Reflektivitäten für die drei Polarisationsrichtungen dargestellt. Die Reflektivität für $\mathbf{E} \parallel b$, R_b , schneidet kurz vor 2 eV R_a und R_c und ist dann kleiner als R_a und R_c , was zu einer kleinen Verstärkung der Rotation führen kann. Betrachtet man aber das Nichtdiagonal-Element der optischen Leitfähigkeit in Abb. 4.18 (S. 96), sieht man im absorptiven Teil $\tilde{\sigma}_{2ba}$ knapp unterhalb von 2 eV eine Struktur, so dass hier auch eine schwache Absorption für den Anstieg der Rotation beiträgt. Die meisten Rotationskurven

erreichen die x -Achse bei etwa 4 eV, bis auf die, bei denen $\mathbf{E} \parallel c$ ist, d.h. Θ_{cb} und Θ_{ca} . Da ein Nulldurchgang in der Kerr-Drehung meist mit einer Absorption in Zusammenhang steht, ist diese Beobachtung konform mit der Tatsache, dass in dem Realteil des Diagonalelements der optischen Leitfähigkeit mit $\mathbf{E} \parallel c$, σ_{1cc} , bei 4-5 eV keine Absorption zu beobachten ist (Abb. 4.8). Man sieht also neben den Auswirkungen der Anisotropie der magnetischen auch sehr deutlich die der optischen Eigenschaften.

Zur genaueren Interpretation müssen allerdings auch die Elliptizitäten gemessen werden, um die Nichtdiagonal-Elemente zu berechnen. Zunächst wird der komplexe magnetooptische Kerr-Effekt $\tilde{\Theta}_{ba}$ gezeigt, d.h. es ist $\mathbf{E} \parallel b$ und $\mathbf{B} \parallel c$. Neben der bereits in Abb. 4.12 gezeigten Drehung ist auch die Elliptizität in Abb. 4.17 (siehe auf S. 96) dargestellt. In der Elliptizität η_{ba} sieht man eine sehr große Struktur zwischen 4 und 5 eV. Da auch die Rotation knapp unterhalb von 4 eV einen Nulldurchgang aufweist, ist davon auszugehen, dass ein Übergang mit spinpolarisierten Zuständen, also $5f$ -Zuständen, aktiv ist. Am langwelligen Ende des gezeigten Spektrums geht η_{ba} nahe 1 eV durch Null während Θ_{ba} maximal zu werden scheint. Offensichtlich gibt es auch im Infraroten einen Übergang mit Beteiligung von $5f$ -Zuständen. In den optischen Spektren sieht man bei 5000 cm^{-1} (0,6 eV) (Abb. 4.10) eine Absorption, so dass dieser Nulldurchgang von η_{ba} mit dieser Anregung in Verbindung zu bringen ist. Es sei daran erinnert, dass bei einem spinpolarisierten Übergang η_{ij} etwa bei der Übergangsenergie ihr Maximum hat (Abb. 1.6). Im Sinne dieser Argumentation wäre in der Fortführung des Spektrums in Abb. 4.17 zu kleinen Energien ein Maximum von η_{ba} und ein Nulldurchgang von Θ_{ba} in der Nähe von 0,6 eV zu erwarten. Bei 2 eV, wo ein lokales Extremum von Θ_{ba} auftritt, ist dagegen kein Struktur in η_{ba} zu finden, was die Argumentation eines magnetooptischen Verstärkungseffektes stützt. Aus $\tilde{\Theta}_{ba}$ und $\tilde{\sigma}_{bb}$ wurden das Nichtdiagonal-Element $\tilde{\sigma}_{ba}$ (S. 96) berechnet (Abb. 4.18). Auch im Nichtdiagonal-Element ist bei 4 eV eine Struktur ersichtlich. Bei 1 eV hat σ_{1ba} einen sehr flachen Verlauf, was einsehbar ist, da die Absorption erst bei 0,6 eV einsetzt. Der absorptive Part σ_{2ba} steigt allerdings schon deutlich zu kleinen Energien an. Hier ist der Beitrag der freien Elektronen des Halbmetalls *UPtGe* zu vermuten.

Als nächstes wird $\tilde{\Theta}_{ab}$ betrachtet, d.h. die Magnetisierung bleibt parallel zur c -Achse, während der Polarisationsvektor des einfallenden Lichts nun parallel zu a ist (Abb. 4.19 auf S. 97)). Die Kurven entsprechen - bis auf die Struktur in der Rotation bei 2 eV - im wesentlichen den Kurven in Abb. 4.17. Es ist zu sagen, dass das Messen oberhalb von 4 eV besonders schwierig war. Die Proben waren zum Teil recht klein, die Intensität ist

zwischen 4 und 5 eV gering und die Rauigkeiten der Proben beeinflussen die Messung um so stärker, je kleiner die Wellenlänge ist. Ein Nachbearbeiten der Proben durch Spalten, Ätzen oder Polieren war leider aufgrund der Kleinheit und begrenzten Anzahl der Proben nicht möglich. Ein Herstellen solcher Proben im eigenen Labor ist aufgrund des Urangehaltes nicht gestattet. Daher wurden der magnetooptische Kerreffekt zwischen 4 und 5 eV nur teilweise erfasst. Der Bereich wurde stets gemessen, jedoch werden hier nur die zuverlässigsten Ergebnisse gezeigt. Das Nichtdiagonal-Element $\tilde{\sigma}_{ab}$ ist in Abb. 4.20 (S. 97) geplottet. Hier ist im Vergleich zu $\tilde{\sigma}_{ba}$ der langwellige Bereich geändert: der Realteil σ_{1ab} steigt zu kleinen Energien stark negativ an. Das steht im Einklang mit der Beobachtung, dass die Absorption im Infraroten in σ_{1aa} (Abb. 4.10) bei einer höheren Energie als 0,6 eV einsetzt, nämlich bei 0,9 eV.

Um $\tilde{\Theta}_{cb}$ zu messen, muss man $\mathbf{E} \parallel c$ und $\mathbf{B} \parallel a$ anlegen. Das Ergebnis ist in Abb. 4.21 auf S. 98 gezeigt. Wie bereits erwähnt, schneidet Θ_{cb} bis 4 eV nicht die Abszisse. Dieses steht mit dem Fehlen der Absorption bei 4-5 eV in σ_{1cc} (Abb. 4.8) in Zusammenhang. Schaut man sich das Nichtdiagonalelement $\tilde{\sigma}_{cb}$ (Abb. 4.22, S. 98) an, findet man, dass der Verlauf des Realteils σ_{1cb} im längerwelligem Bereich dem von σ_{1ab} (Abb. 4.20) ähnelt. Dieses entspricht der Tatsache, dass sich ε_{1aa} und ε_{1cc} bei niedrigen Energien gleichen.

Die Abbn. 4.23 und 4.24 auf S. 99 zeigen die Ergebnisse der Messungen mit Lichtpolarisation parallel zur b -Achse und äußerem Magnetfeld parallel zu a . Hier zeigt sich das Nichtdiagonal-Element $\tilde{\sigma}_{bc}$ entsprechend zu $\tilde{\sigma}_{ba}$, bei dem ebenfalls $\mathbf{E} \parallel b$ ist.

Von den sechs Nichtdiagonal-Elementen wurden vier bestimmt. Die Nichtdiagonal-Elemente $\tilde{\sigma}_{ca}$ und $\tilde{\sigma}_{ac}$ konnten aus zwei Gründen nicht bestimmt werden. Der erste Grund ist, dass die Probe mit polierter ac -Fläche kleiner ist als die anderen beiden und man somit eine schwächere Intensität hatte. Der zweite Grund ist die kleine Suszeptibilität für $\mathbf{B} \parallel b$, wodurch der Kerr-Effekt für diese beiden Konfigurationen wesentlich kleiner als für die anderen ist. In der Abb. 4.12 machen sich diese Schwierigkeiten dadurch bemerkbar, dass beim Spektrum von Θ_{ca} ein starkes Rauschen vorherrscht.

4.2.4 Interpretation

Auch hier kann man als Arbeitshilfe zuerst von einem ionogenen Bild ausgehen. Darin füllen die $6d^1$ und $7s^2$ Elektronen vom Uran und das $6s^1$ vom Platin die $4p$ -Zustände

vom Germanium. Damit verbleibt das Uran in einer $5f^3$ - und das Platin in einer $5d^9$ -Konfiguration, womit es sowohl $5f(U)$ als auch $5d(Pt)$ -Zustände nahe am Fermi-Niveau gibt. Vergleicht man die Elektronegativitäten nach Pauling [11] von *Ge* (2,01) und *U* (1,38), kann dieses zutreffen, der Wert allerdings für *Pt* (2,28) zeigt, dass so ein einfaches Bild für die Interpretation nicht ausreicht. Der kleinste Abstand zwischen den Uran-Atomen beträgt 3,61 Å [28], was größer als das Hill-Limit (3,4 Å) ist, so dass nicht von einer Überlappung der f -Orbitale auszugehen ist. Es ist aber anzunehmen, dass $5f(U)$ - mit $4p(Ge)$ - und mit $5d(Pt)$ -Zuständen hybridisieren. Ferner ist zu vermuten, dass die Hybridisierungsgrade an den beiden verschiedenen Uranplätzen unterschiedlich sind. Desweiteren kann es in der orthorhombischen Symmetrie komplexe Kristallfeldaufspaltungen geben. Es fällt auf, dass die beobachteten Strukturen in den optischen und magneto-optischen Spektren breit und relativ unausgeprägt sind. Diese Tatsache spricht für eine stärkere Hybridisierung. Außerdem wurde ein großer Beitrag der Leitungselektronen zu den Spektren registriert. Eine Antwort auf die Frage nach der Ursache des Kondo-ähnlichen Verhaltens im Widerstand [29] können diese Untersuchungen nicht geben. Sollte sich unterhalb von 50 K ein Gap öffnen, entspräche das einer Energie von etwa 4 meV, was Nahe am Rand des Messbereichs des verwendeten FT-IR-Spektrometers liegt, daher liegen noch keine zuverlässigen Messdaten vor. Was allerdings gelungen ist, ist die optischen und magneto-optischen Eigenschaften von *UPtGe* in Abhängigkeit der Kristallrichtung zu bestimmen. Somit hat man die Möglichkeit, ein Modell der Bandstruktur unter Berücksichtigung der Kristallrichtung zu entwerfen und mit einer theoretischen Berechnung zu vergleichen. Es gibt erste Bandstrukturechnungen sowie berechnete und gemessene XPS-Spektren von M. Samsel-Czekala et al. [30], die auf den 36èmes Journées des Actinides vorgestellt wurden. Diese zeigen einen stark anisotropen Verlauf und sehr schmale Gaps bis ca. 0,1 eV in einigen Symmetrierichtungen. Jedoch reicht die Kenntnis der $E(\mathbf{k})$ -Beziehung zur Erklärung der optischen Anisotropie noch nicht aus, weil man zusätzlich das Dipolelement eines optischen elektronischen Übergang kennen muss. Berechnungen der optischen Leitfähigkeit oder einer vergleichbaren Größe liegen aber noch nicht vor. Den besagten Berechnungen ist eine Spin-Bahn-Aufspaltung der $5f(U)$ -Zustände von 1 eV zu entnehmen. Das würde zu weiteren möglichen optischen Übergängen führen. Die Strukturen in den optischen Spektren sind aber nicht scharf genug, um diese Aussage zu ver- oder zu falsifizieren, die magneto-optischen Spektren lassen auch nicht eindeutig entscheiden, zu welchem Anteil neben der Spinpolarisation die Spin-Bahnaufspaltung zum Auftreten des Kerr-Effektes beiträgt. Die theoretische Arbeit zeigt recht breite $6d(U)$ -

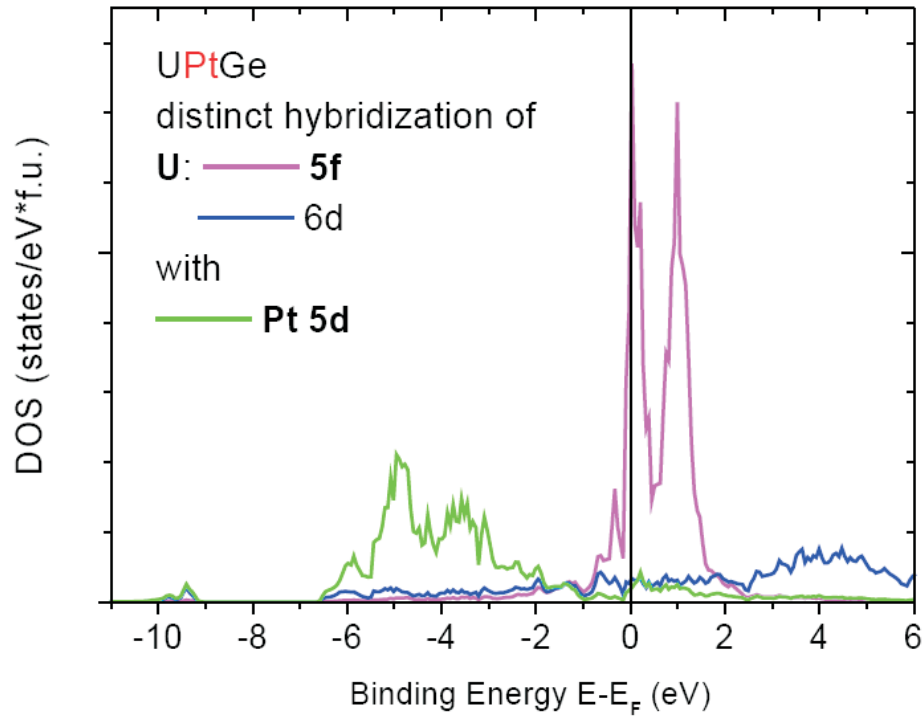


Abbildung 4.14: Berechnete $5f(U)$ -, $6d(U)$ -Zustandsdichten von $UPtGe$, von Samsel-Czekała et al. [30].

und $5d(Pt)$ -Bänder (siehe. Abb. 4.14). Hybridisierungen der $5f(U)$ und $6d(U)$ -Orbitale mit den $5d(Pt)$ -Valenzorbitalen sind in Abb. 4.14 nicht sehr deutlich sichtbar, eher sind in der Zustandsdichte Anzeichen von spektraler Abstoßung zu erkennen. Die Beiträge der Uran-Atome auf den zwei verschiedenen Plätzen zur $6d(U)$ - bzw. $5f(U)$ -Zustandsdichte unterschieden sich laut Rechnung nicht sichtbar.

Die Zuordnung der gefundenen Absorptionen zu den elektronischen Übergängen wird wie folgt vorgeschlagen: Für $\mathbf{E} \parallel a$ tritt bei 0,9 eV eine Anregung auf, die sich auch in den magnetooptischen Spektren bemerkbar macht. Daher werden an dieser Anregung $5f$ -Zustände beteiligt sein. Es kann sich hier um einen $5f(U) \rightarrow 6d(U)$ -Übergang handeln. Diese Anregung gibt es offenbar auch für $\mathbf{E} \parallel c$, wie man aus den dielektrischen Funktionen in der Abb. 4.7 folgern kann. Für $\mathbf{E} \parallel b$ tritt dieser Übergang bei einer niedrigeren Energie von 0,6 eV auf. Die Berechnungen der $6d(U)$ -Zustandsdichte von [30] zeigen $6d(U)$ -Zustände um E_F und oberhalb. In der optischen Leitfähigkeit wurden sehr schwache Strukturen bei 2 eV für $\mathbf{E} \parallel a$ und bei 2,5 eV für $\mathbf{E} \parallel b$ beobachtet. Hier kann

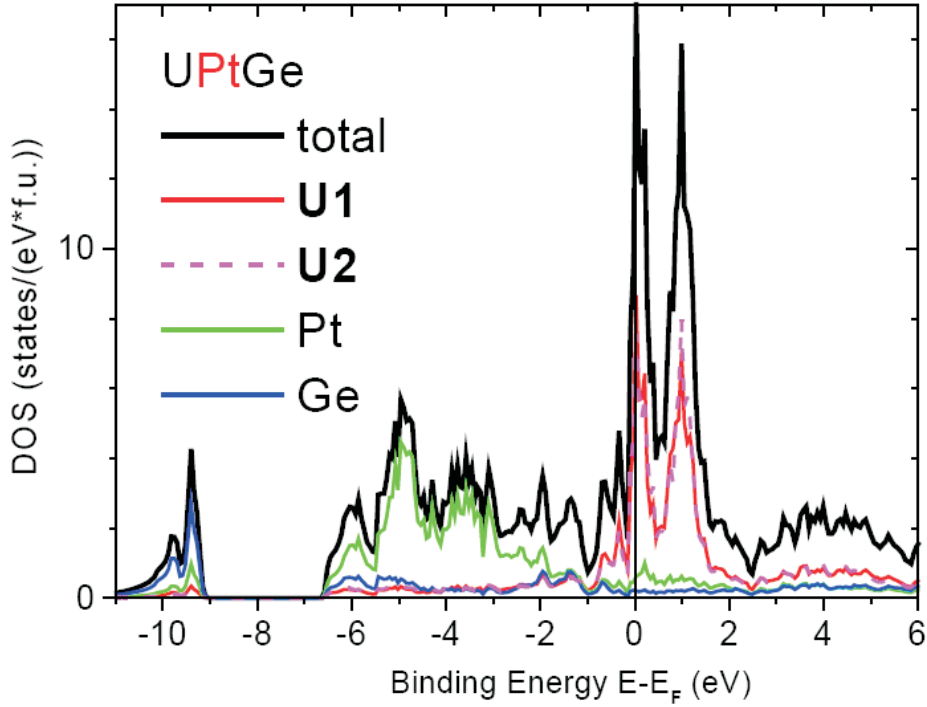


Abbildung 4.15: Berechnete Zustandsdichten der Atome in *UPtGe*, von Samsel-Czekala et al. [30].

ein Übergang von $4p(\text{Ge})$ -Band in unbesetzte $5d(\text{Pt})$ -Zustände am Fermi-Niveau verantwortlich sein. Die sehr breite Absorption zwischen 4 und 5 eV, die auch magnetooptisch aktiv ist, können durch $5d(\text{Pt}) \rightarrow 5f(\text{U})$ -Übergänge verursacht sein. Die theoretisch ermittelte Zustandsdichte 4.15 bestätigt dieses absolut, genauso wie die berechneten und die gemessenen XPS-Messungen aus [30]. Die Anregung ist nicht zu beobachten, wenn $\mathbf{E} \parallel c$ ist. Wie oben erwähnt, kann hier eine Rechnung der Dispersion und der Zustandsdichte zur Erklärung allein nicht ausreichen. Die bei sehr hohen Energien von 19 bzw. 20 eV und 25 eV festgestellten Absorptionen können von Übergängen von tief liegenden $p(\text{U})$ nach d -Zuständen stammen. Die Rechnung findet Zustände mit den entsprechenden Energien (hier nicht gezeigt). Ebenfalls sagt sie Ge -Zustände 10 eV unterhalb von E_F voraus (Abb. 4.15. Damit lässt sich der Anstieg der optischen Leitfähigkeit zu 10 eV durch $4s(\text{Ge}) \rightarrow p$ -Übergänge erklären. Mit Hilfe der gemachten Zuordnungen wurde auch hier eine Skizze der elektronischen Struktur, die die mögliche Spin-Bahn-Aufspaltung der $5f$ nicht berücksichtigt, angefertigt, zu sehen in Abb. 4.16.

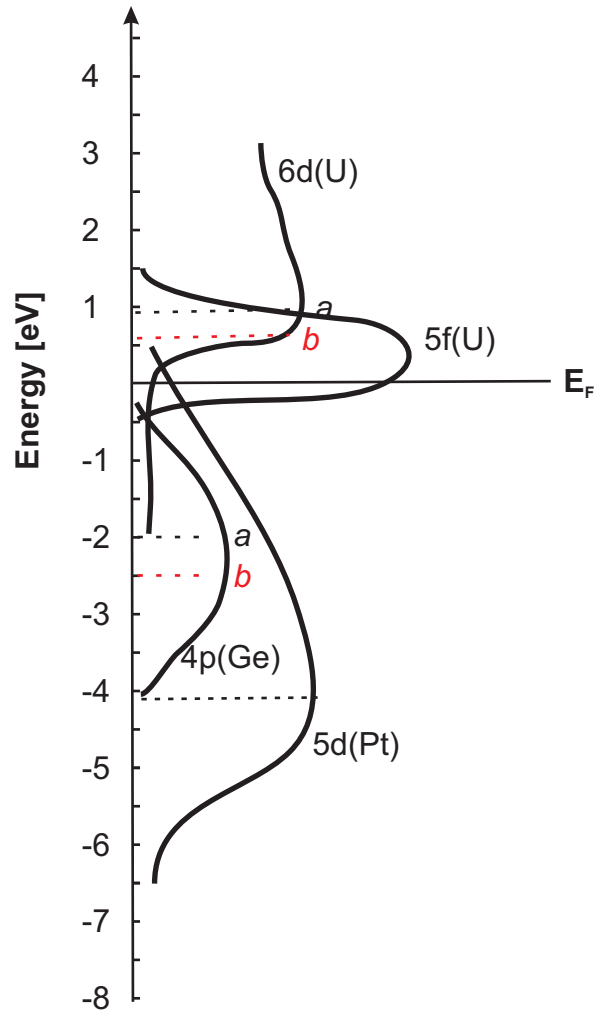


Abbildung 4.16: Schema der Zustandsdichte von $UPtGe$, abgeleitet aus den optischen und magnetooptischen Eigenschaften. Die Bezeichnung a bzw. b steht für die a - bzw. b -Richtung.

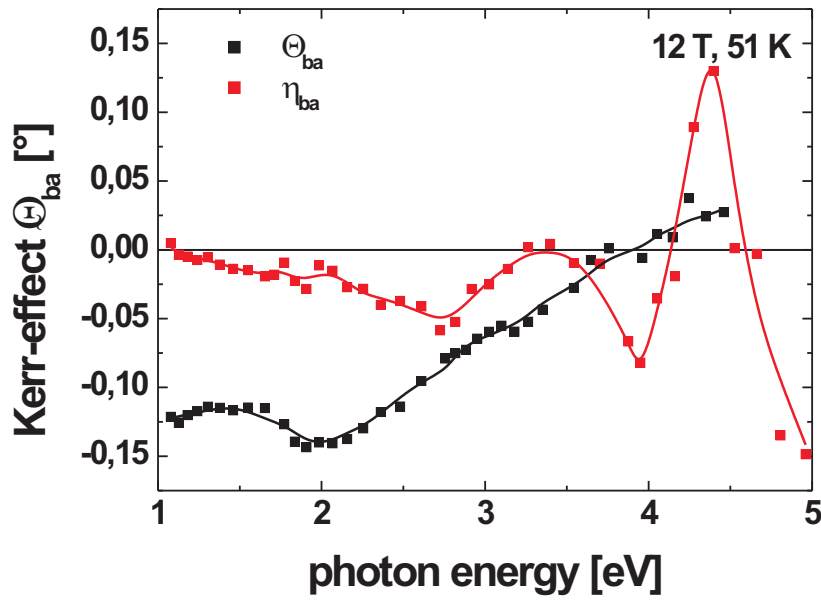


Abbildung 4.17: Komplexer Kerr-Effekt mit Polarisation parallel zur b -Achse und Magnetfeld parallel zur c -Achse.

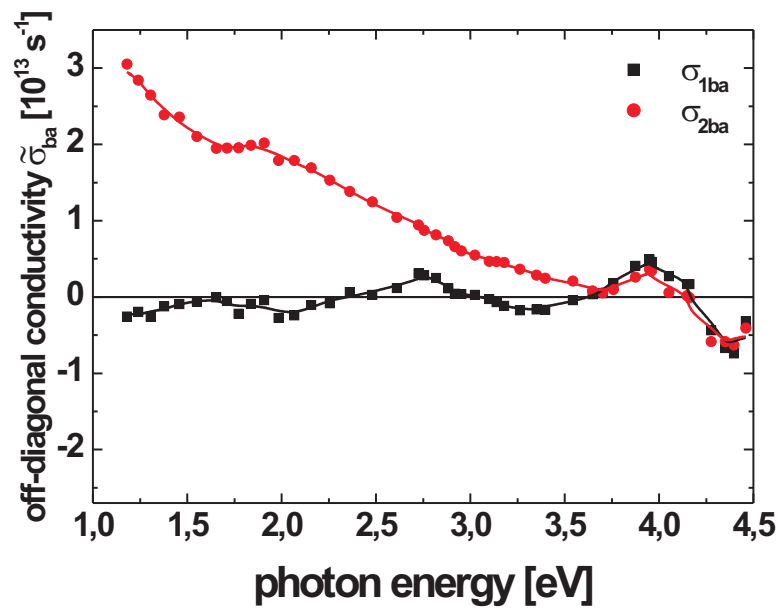


Abbildung 4.18: Nichtdiagonal-Element $\tilde{\sigma}_{ba}$, d.h. es ist $\mathbf{E} \parallel b$ und $\mathbf{B} \parallel c$.

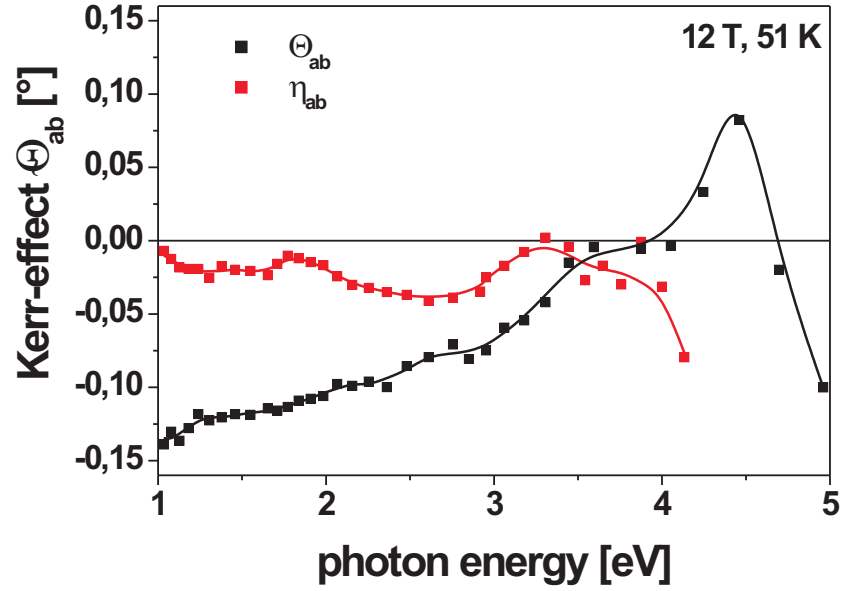


Abbildung 4.19: Komplexer Kerr-Effekt mit Polarisation parallel zur a -Achse und Magnetfeld parallel zur c -Achse.

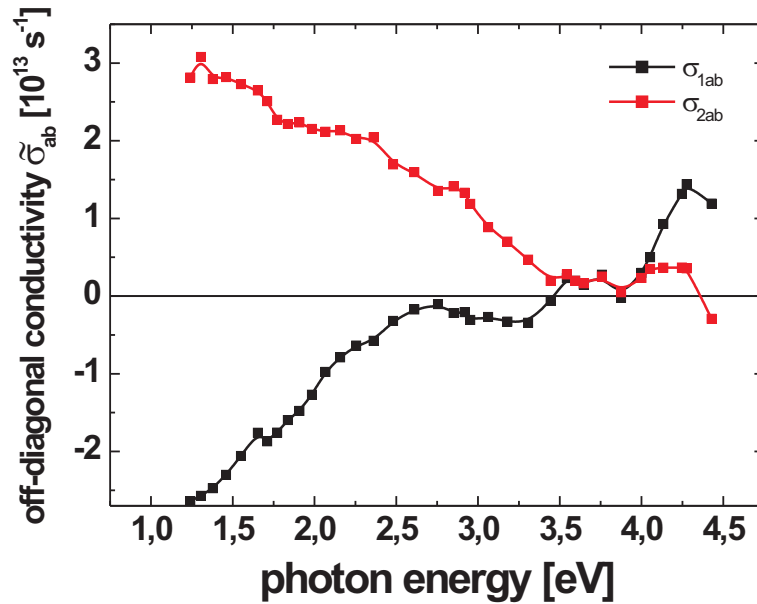


Abbildung 4.20: Nichtdiagonal-Element $\tilde{\sigma}_{ab}$, d.h. es ist $\mathbf{E} \parallel a$ und $\mathbf{B} \parallel c$.

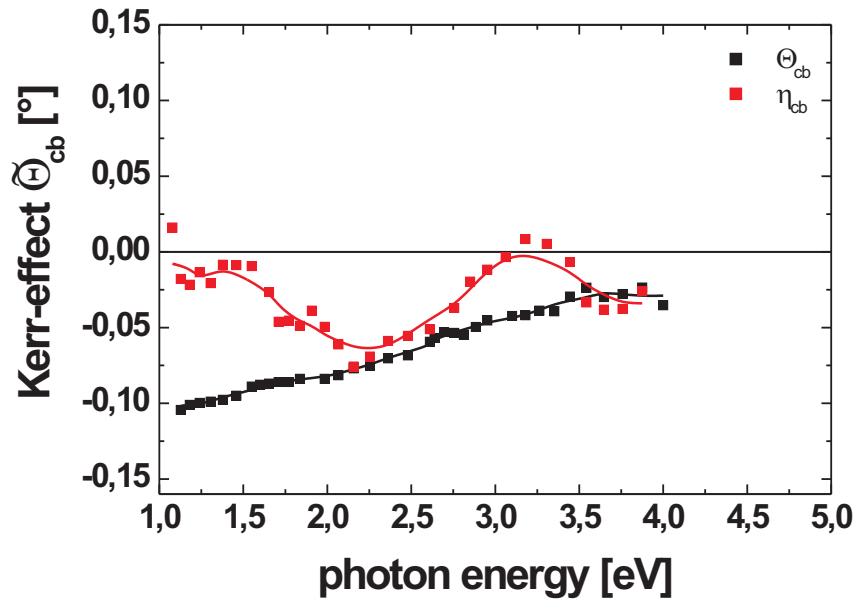


Abbildung 4.21: Komplexer Kerr-Effekt mit Polarisation parallel zur c -Achse und Magnetfeld parallel zur a -Achse.

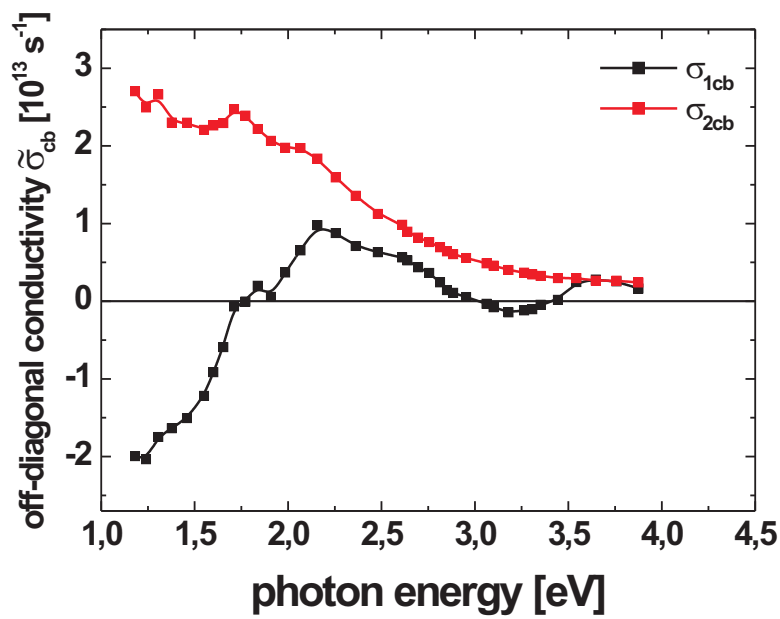


Abbildung 4.22: Nichtdiagonal-Element $\tilde{\sigma}_{cb}$, d.h. es ist $\mathbf{E} \parallel c$ und $\mathbf{B} \parallel a$.

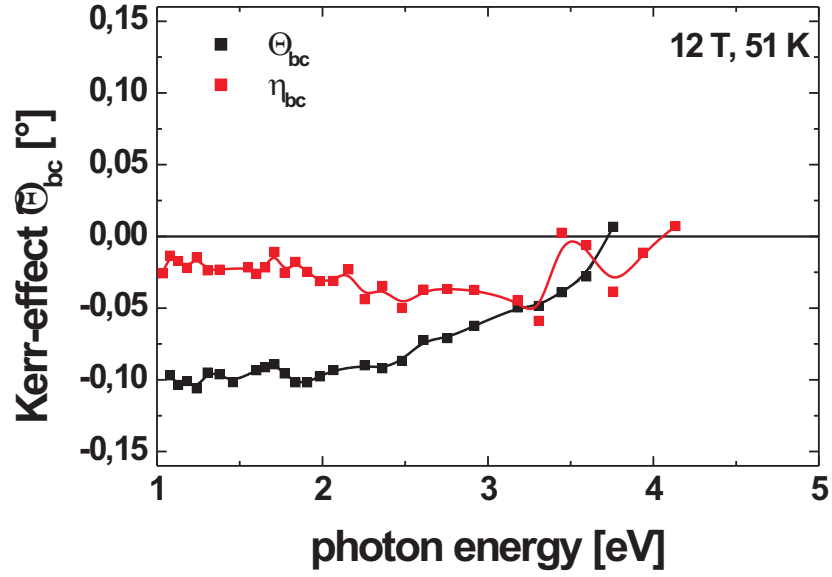


Abbildung 4.23: Komplexer Kerr-Effekt mit Polarisation parallel zur b -Achse und Magnetfeld parallel zur a -Achse.

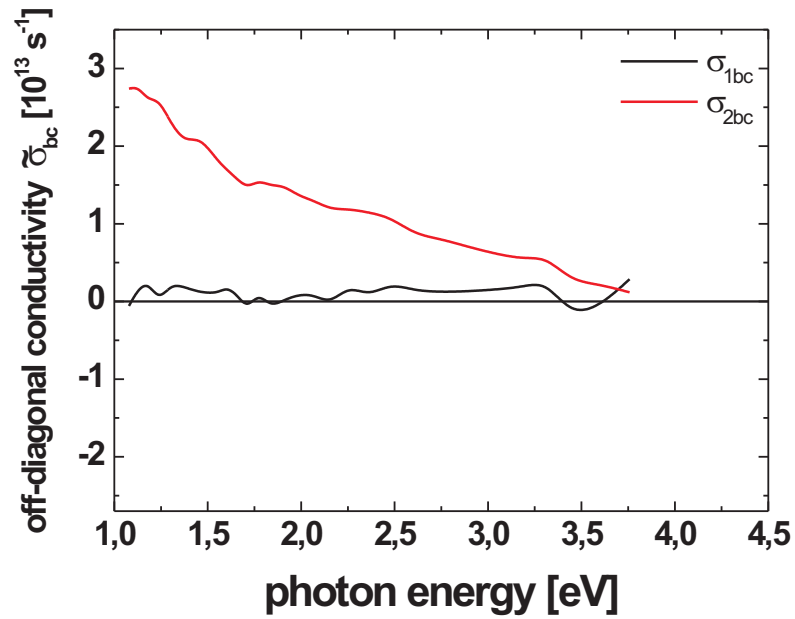


Abbildung 4.24: Nichtdiagonal-Element $\tilde{\sigma}_{cb}$, d.h. es ist $\mathbf{E} \parallel b$ und $\mathbf{B} \parallel a$.

Kapitel 5

Zusammenfassung

Es wurde am Beispiel von *UN* und *UPtGe* gezeigt, wie man mit einer Kombination von optischen und magnetooptischen Messungen die elektronische Struktur von Festkörpern bestimmen kann. Die grundlegenden magnetooptischen Messungen von 1 bis 5 *eV* bei tiefer Temperatur und hohem Magnetfeld erfolgten in der Hochmagnetfeldanlage der Technischen Universität Braunschweig. Dabei waren die experimentellen Hürden, die überwunden wurden, sehr hoch. So wurde der komplexe Kerr-Effekt von Antiferromagneten bestimmt, der wegen der fehlenden Sättigung vom Betrag recht klein ist. Außerdem musste die Temperatur während der Messungen aufgrund der starken Änderung der Magnetisierung mit der Temperatur sehr konstant gehalten werden. Die optischen Messungen erstreckten sich an Einkristallen über einen sehr großen Spektralbereich, im Fall des *UPtGe* vom fernen IR ab ca. 6 *meV* und für beide Materialien bis ins VUV bei 32 *eV*. Die Untersuchungen wurden bis etwa 4,5 *eV* an der TU Braunschweig durchgeführt, im Infraroten mit Hilfe von FT-IR, ansonsten mittels spektroskopischer Ellipsometrie. Um ellipsometrische Messungen bei sehr hohen Photonenenergien durchzuführen, mussten Untersuchungen am Synchrotron BESSY II in Berlin-Adlershof durchgeführt werden. Speziell beim *UPtGe* bestand die Komplikation, dass das Material optisch zweiachsig ist. Sowohl um die erforderliche präzise und stabile Temperatureinstellung für die Kerr-Messungen machen zu können, als auch um die magnetooptischen Anisotropien nachzuweisen, wurde das Biegeschwinger-Spektrometer der Hochmagnetfeldanlage erfolgreich umkonzipiert.

Mit der Erfassung der optischen und magnetooptischen Eigenschaften von Urannitrid wurde die systematische Erforschung der Uranpniktide weitergeführt und abgerundet.

Die Größe des Kerr-Effektes ist klein, maximal $0,2^\circ$, aber die magnetooptischen Spektren sind recht ausgeprägt. Dabei wurde ein Modell der Bandstruktur entworfen. Zur Frage des Lokalisierungsgrades bestätigen diese Messungen eher das traditionelle Bild über die Uranpniktide, d.h. die $5f$ -Elektronen haben ein relativ itinerantes Verhalten. Hinweise auf lokalisierte f -Zustände wurden nicht gefunden. Außerdem wurde festgestellt, dass die $2p(N)$ -Bänder tiefer gebunden sind als die entsprechenden p -Bänder in den anderen Uranpniktiden. Der Trend, dass die Kristallfeldaufspaltung bei kleiner werdenden Anion zunimmt, bleibt bestehen. Das erklärt sich aus der Zunahme der Kristallfelder mit abnehmender Gitterkonstante. Jedoch ist auch das $6d_{t2g}$ näher an der Fermienergie, als man aus den Kenntnissen der übrigen Uranpniktide erwarten würde. Dieses ist auf die zunehmende $f - d$ Hybridisierung zurückzuführen.

Bei $UPtGe$ ist es gelungen, eine optische Anisotropie über einen Spektralbereich von 6 meV bis 32 eV nachzuweisen. Die Anisotropie der optischen Leitfähigkeit im fernen Infraroten korreliert sehr gut mit der Anisotropie der Gleichstromleitfähigkeit, die aus der Literatur bekannt ist. Zusätzlich beobachtet man auch im Infraroten Absorptionspeaks, was für ein Metall ungewöhnlich ist. Sie wurden auf Kopplungen zwischen elektronischen Übergängen und einem Phonon zurückgeführt, wie es von anderen Uranverbindungen bekannt ist. Genauer wurden sie nicht untersucht, da in dieser Arbeit eher der Schwerpunkt auf dem Energiebereich oberhalb von 1 eV liegt. Auch in diesem Energiebereich wurde eine große, zweiachsige optische Anisotropie festgestellt. Der magnetooptische Kerreffekt wurde bei den wichtigsten Kristallorientierungen zum äußeren Magnetfeld und zum elektrischen Feld des Lichts bestimmt. Er beträgt bei $UPtGe$ maximal etwa $0,15\text{ eV}$. In den magnetooptischen Spektren lässt sich sowohl die Anisotropie der magnetischen Eigenschaften erkennen, wie auch die der optischen. Aus den optischen Konstanten und den Kerr-Messungen konnten sieben der neun Elemente des Leitfähigkeitstensors angegeben werden. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen lassen starke Hybridisierungen der $5f$ -Zustände mit Orbitalen der Liganden vermuten, denn die Strukturen in den Spektren sind relativ unausgeprägt. Auch für $UPtGe$ wurde ein Bandmodell entworfen, und zwar in Abhängigkeit von der Kristallrichtung. Theoretische Berechnungen der Bandstruktur oder gar von optischen Spektren existieren im ersten Fall erst seit kurzem [30] und im zweiten Fall noch gar nicht. Somit kann die vorliegende Arbeit eine zukünftige theoretische Bestimmung der elektronischen Eigenschaften unter Berücksichtigung der Kristallrichtung überprüfen.

Literaturverzeichnis

- [1] H. Kierey, *Ramaneffekt und Struktur von dünnen epitaktischen YH_x -Schichten*, Dissertation, Technische Universität Braunschweig (2001)
- [2] D. Marutzky, *Radikalische Copolymerisation eines Glukose-Derivats mit Vinylfettsäureestern und Vinylethern*, Dissertation, Technische Universität Braunschweig (2004)
- [3] M. Rode, *Die optischen Eigenschaften von YH_x -Filmen ($0 \leq x \leq 3$) im Bereich der Phononenabsorption*, Dissertation, Technische Universität Braunschweig (2004)
- [4] A. M. Racu, *Micro-Raman spectroscopy study of ordering phenomena in YH_x thin films and in $CuTe_2O_5$ single crystals*, Dissertation, Technische Universität Braunschweig (2005)
- [5] W. Reim and J. Schoenes, *Magneto-optical Spectroscopy of f-Electrons Systems*, in *Handbook of Ferromagnetic Materials*, Eds. K.H.J. Buschow and E.P. Wohlfarth, vol. 5, Elsevier Sciences Publishers B.V. (1990)
- [6] P. G. Steeneken, L. H. Tjeng, G. A. Sawatzky, G. Ghiringhelli, N. B. Brookes, and D.-J. Huang, *Exchange splitting and charge carrier spin polarization in EuO* , Phys. Rev. Lett. **88**, 047201 (2002)
- [7] R. Bischof, E. Kaldis, and P. Wachter, *EuH_2 : A new ferromagnetic semiconductor*, J. Magn. Magn. Mat. **31-34**, 255 (1983)
- [8] W. Reim, J. Schoenes, F. Hulliger, and O. Vogt, *Giant Kerr rotation and electronic structure of $CeSb_xTe_{1-x}$* , J. Magn. Magn. Mater. **54-57**, 1401 (1986)
- [9] R. Pittini, J. Schoenes, O. Vogt, and P. Wachter, *Discovery of 90 degree Magneto-optical Polar Kerr Rotation in $CeSb$* , Phys. Rev. Lett. **77**, 944 (1996)

-
- [10] I. McGill, *Rare Earth Elements*, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley & Sons (2005)
- [11] H. H. Binder, *Lexikon der chemischen Elemente*, S. Hirzel Verlag Stuttgart - Leipzig (1999)
- [12] *4th Alpha Immunotherapy Symposium Düsseldorf* (2004)
- [13] A. Boring and J. Smith, *Plutonium condensed-matter physics: A survey of theory and experiment*, Los Alamos Science (2000)
- [14] J. Sarrao, L. Morales, J. Thompson, B. Scott, G. Stewart, F. Wastin, J. Rebizant, P. Boulet, E. Colineau, and G. Lander, *Plutonium-based superconductivity with a transition temperature above 18 K*, *Nature* **40**, 297 (2002)
- [15] W. Reim and J. Schoenes, *Magneto-optical study of the $5f^2 \rightarrow 5f^16d^1$ transition in UO_2* , *Solid State Comm.* **39**, 1101 (1981)
- [16] R. Hein, W. Henry, and N. Wolcott, *Superconductivity of uranium*, *Phys. Rev.* **107**, 001517 (1957)
- [17] L. Bates and J. Mallard, *The magnetic properties of uranium and uranium-iron alloys*, *Proc. Phys. Soc. (London)* **63**, 520 (1950)
- [18] C. Kriessman and T. McGuire, *The magnetic susceptibility of uranium*, *Phys. Rev.* **85**, 71 (1952)
- [19] H. Hill, *Plutonium and other Actinides*, Ed. W.N. Miner, Metal Soc. AIME New York (1970)
- [20] J. Schoenes, O. Vogt, J. Löhle, F. Hulliger, and K. Mattenberger, *Variation of f -electron localization in diluted US and UTe* , *Phys. Rev. B* **53**, 14987 (1996)
- [21] G. Zwicknagl and P. Fulde, *The dual nature of $5f$ electrons and the origin of heavy fermions in U compounds*, *J. Phys.: Condens. Matter* **15**, 1911 (2003)
- [22] M. Broschwitz, C. Stellmach, M. Rode, M. Marutzky, D. Menzel, J. Schoenes, O. Vogt, and K. Mattenberger, *Coexistence of bandlike and localized $5f$ electrons in $U_xLa_{1-x}S$* , *Phys. Rev. B* **69**, 184408 (2004)

-
- [23] J. Schoenes, K. Litfin, S. Heathman, O. Vogt, and K. Mattenberger, *High-pressure optical study of $f-d$ hybridization in $U_xLa_{1-x}S$ single crystals*, Physica B **359-361**, 1141 (2005)
- [24] J. Schoenes, *Electronic structure of uranium monochalcogenides and uranium mononictides*, Phys. Rep. **66**, 187 (1980)
- [25] A. Szytula, M. Kolenda, R. Troć, V. Tran, M. Bonet, and J. Rossat-Mignod, *Crystal and magnetic structure of $UPtGe$* , Solid State Comm. **81**, 481 (1992)
- [26] S. Kawamata, G. Kido, K. Ishimoto, Y. Yamaguchi, H. Iwasaki, N. Kobayashi, and Komatsubara, *Magnetization of $UTGe(T: Ni, Pd, Pt)$ single crystals in high magnetic fields*, Physica B **117**, 169 (1992)
- [27] R. Robinson, A. Lawson, J. Lynn, and K. Buschow, *Incommensurate magnetic order in $UPtGe$* , Phys. Rev. B **47**, 6183 (1993)
- [28] D. Mannix, S. Coad, G. Lander, J. Rebizant, P. Brown, J. Paixão, S. Langridge, S., and Y. Yamaguchi, *Neutron and synchrotron diffraction study of $UPtGe$* , Phys. Rev. B **62**, 3801 (2000)
- [29] R. Troć, J. Stępień-Damm, C. Sulkowski, and A. Strydom, *Magnetic and electron transport properties of single-crystal $UPtGe$* , Phys. Rev. B **69**, 094422 (2004)
- [30] M. Samsel-Czekała, R. Troć, and E. Talik, *Electronic band structure of ternaries $UTGe$ $T: Pd, Pt$ in the paramagnetic state*, 36^{èmes} Journées des Actinides, Oxford (2006)
- [31] M. Broschwitz, *Optische und magnetooptische Eigenschaften von $U_xLa_{1-x}S$ und epitaktischen $MnPt_3$ - und $CrPt_3$ -Filmen*, Dissertation, Technische Universität Braunschweig (2003)
- [32] J. Schoenes, Vorlesungen „Festkörperoptik“ und „Magnetooptik“ (gehalten an der TU Braunschweig)
- [33] D. W. Lynch, *Interband Absorption - Mechanisms and Interpretation*, in *Handbook of Optical Constants of Solids*, Ed. E.D. Palik, Academic Press, Inc. (1985)

-
- [34] D. Y. Smith, *Dispersion Theory, Sum Rules, and Their Application to the Analysis of Optical Data*, in *Handbook of Optical Constants of Solids*, Ed. E.D. Palik, Academic Press, Inc. (1985)
 - [35] H. Kuzmany, *Solid-State Spectroscopy*, Springer (1989)
 - [36] K. Shinagawa, *Faraday and Kerr Effects in Ferromagnets*, in *Magneto-Optics*, Eds. S. Sugano and N. Kojima, Springer (1999)
 - [37] S. Schnatterly, *Magnetoreflexion measurements on the noble metals*, Phys. Rev. **183**, 664 (1969)
 - [38] H. Hulme, *The Faraday Effect in Ferromagnetics*, Proc. Roy. Soc. **135**, 237 (1932)
 - [39] P. N. Argyres, *Theory of the Faraday and Kerr Effects in Ferromagnetics*, Phys. Rev. **97**, 334 (1955)
 - [40] P. Clodius, *Magneto-optischer Kerr-Effekt von Europiumtellurid und Dysprosiumsulfid*, Diplomarbeit, Technische Universität Braunschweig (2006)
 - [41] A. Navratil, *Magnetische, optische und magneto-optische Eigenschaften von DyS*, Diplomarbeit, Technische Universität Braunschweig (2004)
 - [42] H. Brändle, J. Schoenes, and F. Hulliger, *Optical and magneto-optical properties of NdS*, Helv. Phys. Acta **62**, 199 (1989)
 - [43] P. Theocaris and E. Gdoutos, *Matrix Theory of Photoelasticity*, Springer (1979)
 - [44] S. Blundell, *Magnetism in Condensed Matter*, Oxford Master Series in Condensed Matter Physics (2001)
 - [45] M. Ashcroft, *Solid State Physics*, Saunders College Publishing (1976)
 - [46] C. Kittel, *Einführung in die Festkörperphysik*, R. Oldenbourg Verlag München, Wien (1996)
 - [47] J. H. van Vleck, *The theory of electric and magnetic susceptibilities*, Oxford University Press (1931)
 - [48] M. Marutzky, *Magnetische Untersuchungen an dünnen epitaktische Europium- und Europiumhydridfilmen*, Diplomarbeit, Technische Universität Braunschweig (2002)

-
- [49] W. Nolting, *Quantentheorie des Magnetismus*, Teubner Verlag (1997)
- [50] K. Litfin, *Aufbau eines PSA-Ellipsometers zur Untersuchung der dielektrischen Funktion von epitaktischen Silizium-Germanium-Schichten*, Diplomarbeit, Technische Universität Braunschweig (1996)
- [51] R. Azzam and L. Bashara, *Ellipsometry and polarized light*, North Holland Publishing Company, Amsterdam (1986)
- [52] D. Aspnes, *The Accurate Determination of Optical Properties by Ellipsometry*, in *Handbook of Optical Constants of Solids*, Ed. E.D. Palik, Academic Press, Inc. (1985)
- [53] C. Cobet, *Linear optical properties of III-nitride semiconductors between 3 and 30 eV*, Dissertation, Technische Universität Berlin (2005)
- [54] R. J. Bell, *Introductory Fourier Transform Spectroscopy*, Academic Press (1972)
- [55] J. Metzdorf, *Linear- und Zirkular-Polarisationsmodulation zur Messung der komplexen Magnetrotation. I: Meßprinzip und Aufbau*, Optik **65**, 103 (1983)
- [56] J. Metzdorf, *Linear- und Zirkular-Polarisationsmodulation zur Messung der komplexen Magnetrotation. II: Meßtechnische Optimierung und Fehleranalyse*, Optik **67**, 59 (1984)
- [57] H. Knott, G. Lander, M. Mueller, and O. Vogt, *Search for lattice distortions in UN, UAs, and USb at low temperatures*, Phys. Rev. B **21**, 4159 (1980)
- [58] N. A. Curry, *An investigation of the magnetic structure of uranium nitride by neutron diffraction*, Proc. Phys. Soc. **86**, 1193 (1965)
- [59] R. Troć, *Magnetic susceptibility of the uranium nitrides*, J. Solid State Chem **13**, 14 (1975)
- [60] P. de V. du Plessis and C. van Doorn, *Magnetic susceptibility, electrical resistivity and elastic constants of antiferromagnetic UN single crystals*, Physica B **86-88**, 993 (1977)
- [61] T. Holden, W. Buyers, E. Svensson, J. Jackman, A. Murray, O. Vogt, and P. de V. du Plessis, *Magnetic excitations and lattice vibrations in uranium rock-salt structure compounds*, J. Appl. Phys. **53**, 1967 (1982)

-
- [62] P. Monachesi and F. Weling, *Low-temperature magnetic structures of uranium pnictides*, Phys. Rev. B **28**, 270 (1983)
- [63] P. Norton, R. Tapping, D. Creber, and W. Buyers, *Nature of the 5f electrons in uranium nitride: A photoelectron spectroscopic study of UN, U, UO₂, ThN, and Th*, Phys. Rev. B **21**, 2572 (1980)
- [64] G. Lander, M. Mueller, D. Sparlin, and O. Vogt, *Neutron diffraction study of USb: The ordered state*, Phys. Rev. B **14**, 5035 (1976)
- [65] B. Reihl, G. Hollinger, and F. Himpe, *Itinerant-5f-electron antiferromagnetism in uranium nitride: A temperature-dependent angle-resolved photoemission study*, Phys. Rev. B **28**, 1490 (1983)
- [66] L. Black, F. Miserque, T. Gouder, L. Havela, J. Rebizant, and F. Wastin, *Preparation and photoelectron spectroscopy study of UN_x thin films*, J. Alloy Compounds **315**, 36 (2001)
- [67] T. Ito, H. Kumigashira, S. Souma, T. Takahashi, and T. Suzuki, *High-resolution angle-resolved photoemission study of UN and USb; dual character of 5f electrons*, J. Magn. Magn. Mater. **226-230**, 68 (2001)
- [68] J. Scarbrough, H. Davis, W. Fulkerson, and J. B. Jr., *Specific Heat of Uranium Mononitride from 1.3 to 4.6K*, Phys. Rev. **176**, 666 (1968)
- [69] W. Reim, J. Schoenes, and O. Vogt, *Magneto-optical investigation of the electronic and magnetic structure of UAs_xSe_{1-x}*, Phys. Rev. B **29**, 3252 (1984)
- [70] E. Arakawa and M. Williams, *Optical properties of uranium mononitride from 0 to 74 eV*, J. Nucl. Mater. **41**, 91 (1971)
- [71] J. Kübler, *Bandstructure of antiferromagnetic uranium nitride*, EPS conference, Lausanne (1983)
- [72] M.S.S. Brooks, *Electronic structure of NaCl-type compounds of the light actinides: I. UN, UC and UO*, J. Phys. F: Met. Phys. **14**, 639 (1984)
- [73] M. Marutzky, U. Barkow, J. Schoenes, and R. Troć, *Optical and magneto-optical properties of single crystalline uranium nitride*, J. Magn. Magn. Mater. **299**, 225 (2006)

-
- [74] G. Raphael and C. de Novion, *Susceptibilités magnétiques des mononitrides et sesquicarbures de thorium, uranium et plutonium*, Solid State Commun. **7**, 791 (1969)
- [75] T. Ohmichi, S. Nasu, and T. Kikuchi, *Magnetic Susceptibility of $UC_{1-x}N_x$ from 4 degrees to 1,000 degrees K*, J. Nucl. Sci. Technol **9**, 11 (1972)
- [76] J. Grunzweig-Genossar, M. Kuznietz, and F. Friedman, *Magnetic Properties of Uranium Compounds with Elements of the VA and VIA Groups. I. Compounds of UX Type*, Phys. Rev. **173**, 562 (1968)
- [77] J. Schoenes, *Optical and Magneto-Optical Properties*, in *Handbook on the Physics and Chemistry of the Actinides Vol. 1*, Eds. A.J. Freeman and G.H. Lander, North-Holland (1984)
- [78] J. Schoenes, *Optical Properties of Cerium and Uranium Compounds*, in *Moment Formation in Solids*, Ed. W.J.L Buyers, Plenum Publishing Corporation (1984)
- [79] W. Pickett and B. Klein, *On the electronic structure of CeN and $CeAl_2$* , J. Less-Com. Met. **93**, 219 (1983)
- [80] S. Methfessel and D. Mattis, *Magnetic Semiconductors*, in *Handbuch der Physik*, Ed. S. Flügge, Springer Verlag (1968)
- [81] A. Arko, D. Koelling, and J. Schirber, *Energy Band Structure and Fermi Surface of Actinide Materials*, in *Handbook on the Physics and Chemistry of the Actinides Vol. 2*, Eds. A.J. Freeman and G.H. Lander, North-Holland (1985)
- [82] W. Buyers, A. Murray, J. Jackman, T. Holden, P. de V. DuPlessis, and O. Vogt, *Spin and phonon response in uranium compounds*, J. Appl. Phys. **52**, 2222 (1981)
- [83] R.-D. Hoffmann, R. Pöttgen, G. Lander, and J. Rebizant, *Platinum-germanium ordering in $UPtGe$* , Solid State Sciences **3**, 697 (2001)
- [84] S. J. Kang and T. C. Ozawa, *Balls & Sticks Ver. 1.51*, sungjkang@hotmail.com, tcozawa.jcom.home.ne.jp (2004)
- [85] R. Troć and V. Tran, *Magnetic properties of $UT(Si, Ge)$ series*, J. Magn. Magn. Mat. **73**, 389 (1988)

-
- [86] J. Schoenes and P. Brüesch, *Far infrared optical excitations in metallic uranium sulfide*, Solid State Comm. **38**, 151 (1981)

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Halbleiterphysik und Optik, später Institut für Physik der Kondensierten Materie, angefertigt. Ich möchte allen Mitgliedern des Instituts für die angenehme Zusammenarbeit danken.

Herzlich danken möchte ich Herrn Prof. Dr. Joachim Schoenes, der mir ermöglichte, auf einem wissenschaftlich sehr interessanten und experimentell anspruchsvollen Gebiet zu arbeiten und mich dabei stets unterstützte. Ich danke ihm für viele hilfreiche Gespräche und vielen nützlichen Anregungen.

Herrn Prof. Dr. Andreas Eichler danke ich vielmals für die Übernahme des Korreferats.

Mein besonderer Dank gilt Dr. Ulrich Barkow, der mir wesentliche experimentelle Hinweise zur Spektroskopie gab und so entscheidend zu dieser Arbeit beigetragen hat. Ebenfalls danke ich ihm für die FT-IR-Messungen an *UPtGe*.

Dank schulde ich ebenfalls Dr. Dirk Menzel für seine stete Hilfsbereitschaft und Erklärungen komplexer wissenschaftlicher Sachverhalte.

Herrn Dipl.-Phys. Stefan Weber sei gedankt für seine Hilfe bei der Auswertung der Infrarotmessungen und für viele gemeinsame Stunden beim Vorbereiten von Mess-Reisen, Hausaufgabenzetteln und Ähnlichem.

Herrn Dr. Martin Broschwitz danke ich für die Einarbeitung am Kerr-Messplatz in der Hochmagnetfeldanlage (HMFA). Die Herren Diplom-Physiker Helge Schröter, Damian Zur, Ivan Jursic und Ulrich Pelzer und Herr Ali Awada verdienen Dank für viele lange Nächte in der Halle des BESSY II, unter anderem um uranhaltige Einkristalle zu untersuchen, und Herrn Dipl.-Phys. A. Navratil und Herrn Dipl.-Phys. P. Clodius für die hier gezeigten Messungen an *DyS*, die Teil ihrer Diplomarbeiten waren. Frau Dr. Ana Maria Racu möchte ich für das langjährige Ertragen meiner Person im gleichen Büro danken,

vor allem aber für lehrreiche wissenschaftliche Diskussionen.

Allen technischen Mitarbeitern bin ich zu großem Dank verpflichtet, besonders Herrn Robert Hofmann und Herrn Arno Ellermann für den reibungslosen Ablauf meiner Messungen in der HMFA, Herrn Thilo Lampe und Herrn Jürgen Manthey für ausgezeichnete technische Hilfe und Herrn Frank Werner und Herrn Holger Kroker für die Versorgung mit flüssigen Helium. Frau Katharina Schnettler danke ich für stete organisatorische Hilfe.

Herrn Priv.-Doz. Dr. Norbert Esser, Herrn Dr. Christoph Cobet und Frau Dipl.-Phys. Munise Rakel gegenüber bin ich verpflichtet für das Ermöglichen der Messungen am VUV-Ellipsometer am BESSY II, Herrn Prof. Dr. Robert Troć für das Beschaffen der Einkristalle und Frau Dr. Małgorzata Samsel-Czekala für das zur Verfügung stellen ihrer Berechnungen.

Zu guter Letzt danke ich besonders herzlich meiner Frau Daniela und meinen Eltern, die mich immer verständnisvoll unterstützt haben.

Liste wissenschaftlicher Veröffentlichungen

Publikationen in referierten Fachzeitschriften

1. M. Marutzky, U. Barkow, S. Weber, J. Schoenes, and R. Troć, *Optical and magneto-optical anisotropy of UPtGe single crystals*, Phys. Rev. B **74**, 205115 (2006)
2. M. Marutzky, U. Barkow, J. Schoenes, and R. Troć, *Optical and magneto-optical properties of single crystalline uranium nitride*, J. Magn. Magn. Mater. **299**, 225 (2006)
3. M. Broschwitz, C. Stellmach, M. Rode, M. Marutzky, D. Menzel, J. Schoenes, O. Vogt, and K. Mattenberger, *Coexistence of bandlike and localized 5f electrons in $U_xLa_{1-x}S$* , Phys. Rev. B **69**, 184408 (2004)
4. D. Kolberg, A. Borgschulte, R. Eloirdi, T. Gouder, G. H. Lander, M. Marutzky, D. Menzel, J. Schoenes, F. Wastin, and S. Weber, *Switching of magnetic thin films - model systems based on hydrogenated Eu and U*, J. Magn. Magn. Mater. **272-276**, Suppl. 1, E789 (2004)
5. M. Broschwitz, M. Marutzky, J. Schoenes, O. Vogt, and K. Mattenberger, *Magnetic and magneto-optical properties of $U_{0.55}La_{0.45}S$* , Phys. Rev. B **66**, 054425 (2002)

Tagungsbeiträge

6. M. Marutzky, J. Schoenes, and R. Troć, *Magneto-optical anisotropy of UPtGe single crystals*, 36èmes Journées des Actinides in Oxford, digest J-38 (2006)

-
7. M. Marutzky, J. Schoenes, and R. Troć, *Magneto-optical anisotropy of UPtGe*, DPG-Frühjahrstagung, Verhandl. DPG (VI) 41, 1/MA 5.9 (2006)
 8. P. Clodius, M. Marutzky, and J. Schoenes, *Magneto-optical Kerr effect of DyS and EuTe*, DPG-Frühjahrstagung, Verhandl. DPG (VI) 41, 1/MA 20.137 (2006)
 9. M. Marutzky, U. Barkow, R. Troć und J. Schoenes, *Optische und magneto-optische Eigenschaften von UN-Einkristallen*, DPG-Frühjahrstagung, Verhandl. DPG (VI) 40, 2/MA 5.10 (2005)
 10. M. Marutzky, U. Barkow, H. Schröter, R. Troć, and J. Schoenes, *Optical and magneto-optical properties of uraniumnitride*, 34èmes Journées des Actinides in Heidelberg, digest P-20 (2004)
 11. A. Navratil, D. Kolberg, D. Menzel, M. Marutzky, U. Barkow, F. Hulliger und J. Schoenes, *Magnetische, optische und magneto-optische Eigenschaften von einkristallinem DyS*, DPG-Frühjahrstagung, Verhandl. DPG (VI) 39, 2/MA 13.102 (2004)
 12. I. Jursic, D. Zur, M. Marutzky, D. Menzel und J. Schoenes, *Magnetische und magneto-optische Eigenschaften von Cr_xPt_{1-x}/Pt -Multischichtsystemen*, DPG-Frühjahrstagung, Verhandl. DPG (VI) 39, 2/MA 13.7 (2004)
 13. M. Marutzky, U. Barkow, S. Weber, R. Troć und J. Schoenes, *Optische Anisotropie von UPtGe-Einkristallen*, DPG-Frühjahrstagung, Verhandl. DPG (VI) 39, 2/MA 13.104 (2004)
 14. M. Broschwitz, M. Marutzky, D. Menzel, J. Schoenes, O. Vogt, and K. Mattenberger, *Optical and magneto-optical investigations on $U_xLa_{1-x}S$ single crystals*, 33èmes Journées des Actinides in Prague, digest Su-08 (2003)
 15. M. Marutzky, U. Barkow, H. Schröter, J. Schoenes, R. Troć, and T. Komatsubara, *Optical properties of UPtGe single crystals*, 33èmes Journées des Actinides in Prague, digest Su-09 (2003)
 16. M. Rode, A.-M. Cârsteanu, M. Marutzky, H. Schröter, A. Borgschulte, S. Weber, U. Barkow und J. Schoenes, *Wasserstoffordnung im System YH_x ($0 \leq x \leq 2,1$)*, DPG-Frühjahrstagung, Verhandl. DPG (VI) 38, 5/M 41.10 (2003)

17. M. Marutzky, M. Broschwitz, D. Menzel und J. Schoenes, *Magnetooptische Messungen an $Fe_{1-x}Co_xSi$ -Einkristallen*, DPG-Frühjahrstagung, Verhandl. DPG (VI) 38, 5/MA 14.142 (2003)
18. M. Broschwitz, J. Schoenes, M. Marutzky und K. Mattenberger, *Magnetooptische Untersuchungen an $U_xLa_{1-x}S$* , DPG-Frühjahrstagung, Verhandl. DPG (VI) 37, 5/MA 8.8 (2002)
19. M. Marutzky, D. Menzel, S. Weber, A. Borgschulte und J. Schoenes, *Magnetische Eigenschaften epitaktisch dünner Europiumschichten*, DPG-Frühjahrstagung, Verhandl. DPG (VI) 37, 5/MA 10.20 (2002)

Berichte

20. M. Marutzky, U. Pelzer, H. Schröter, S. Weber, and J. Schoenes, *Optical Properties of UN and UPtGe Single Crystals between 1 and 32 eV*, BESSY Annual Report, 131 (2005)
21. A. Navratil, U. Barkow, M. Marutzky, D. Menzel, H. Schröter, S. Weber, and J. Schoenes, *Optical Properties of DyS and DyAs*, BESSY Annual Report, 123 (2004)
22. U. Barkow, M. Marutzky, A.-M. Cârsteanu, D. Menzel, A. Navratil, H. Schröter, S. Weber, J. Schoenes, C. Cobet, R. Troć, *Optical constants of UPtGe and UN between 10 meV and 10 eV*, BESSY Annual Report, 155 (2003)
23. H. Schröter, A. Borgschulte, U. Barkow, M. Marutzky, M. Broschwitz, J. Schoenes, and C. Cobet, *Optical Properties of Yttrium Hydrides*, Bessy Annual Report, 142 (2002)

Lebenslauf

Name:	Michael Marutzky
Geburtsdatum:	07.01.1976
Geburtsort:	Braunschweig
Staatsangehörigkeit:	deutsch
Familienstand:	verheiratet
1982-1984:	Besuch der Grundschule Lehdorf, Braunschweig
1984-1986:	Besuch der Grundschule Vechelde
1986-1988:	Besuch der Orientierungsstufe Vechelde
1988-1995:	Besuch des Hoffmann-von-Fallersleben Gymnasiums in Braunschweig
Mai 1995:	Erwerb der Allgemeinen Hochschulreife
1995-1996:	Zivildienst
Oktober 1996:	Beginn des Studiums der Physik an der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig
März 1999:	Vordiplom im Fach Physik
2001-2002:	Anfertigen der Diplomarbeit am Institut für Halbleiterphysik und Optik der TU Braunschweig unter Anleitung von Prof. Dr. J. Schoenes. Thema: „Magnetische Untersuchungen an dünnen epitaktischen Europium- und Europiumhydridfilmen“
Juli 2002:	Abschluss des Physikstudium und Erlangung des akademischen Grades „Diplom-Physiker“
2002-2006:	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Halbleiterphysik und Optik, nunmehr Institut für Physik der Kondensierten Materie, in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. J. Schoenes